Série A, N° 3894
N° d'ordre 4745

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Djafar SIROUSSE-ZIA

1ère THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES RAYONS X SUR L'EAU ET L'EAU OXYGÉNÉE

2ème THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 MAI 1962, **devant la Commission d'Examen**

MM. RIBAUD — Président

MORAND, VASSY ... — Examinateurs

Série A, N° 3894
N° d'ordre 4745

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Djafar SIROUSSE-ZIA

1ère **THÈSE** : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES RAYONS X SUR L'EAU ET L'EAU OXYGÉNÉE

2ème **THÈSE** : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le , devant la Commission d'Examen

MM. RIBAUD — Président

MORAND, VASSY ... — Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN ..	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND ...	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS.	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUÉLET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER ..	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES ...	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.
J.-P. MATHIEU .	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Th. des fonct. et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie Minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végét.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
E. ROCH	T	Géologie.
SCHATZMANN ..	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.

M. Lévy	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme Chaix ...	T	Chimie biologique.
Mme Hurel-Py		Biologie végétale (P.C.B.).
Piaux	T	Chimie (M.P.C.).
Brun	T	Mécan. théorique des Fluides.
Lederer	T	Chimie biologique.
Mme Dubreil..	T	Mathématiques (Agreg.)
Mme Lelong ..	T	Mathématiques (E.N.S.).
Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.).
Cotte	T	Physique électricité.
J.-E. Dubois ..	T	Chimie organique.
Lamotte	T	Zoologie (E.N.S.).
André Michel .	T	Chimie minérale (Orsay).
Olmer	T	Energétique général.
Rouault	T	Electricité (Orsay).
Gauthier	T	Mécanique appliquée.
Barchewitz ..	T	Chimie physique.
Brossel	T	Physique atomique.
Buser		Physiologie comparée.
Camus		Physiologie Vég. B.M.P.V.
Castaing	T	Physique (Orsay).
Curien	T	Minéralogie et Cristallogr.
Moyse	T	Physiologie végét. (Orsay).
Noirot		Evolution des Etres organ.
Pannetier	T	Chimie générale (Orsay).
Possompes	T	Zoologie.
Pullmann	T	Chimie théorique.
Teillac	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
Tonnelat		Biologie physico-chimique.
Ville	T	Econométrie.
Willemart ...		Chimie (P.C.B.).
Dodé	T	Chimie (Orsay).
Freymann	T	Recherches physiques.
Guinochet	T	Biol. Vég. S.P.C.N. (Orsay).
Rollet	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle Josien	T	Chimie S.P.C.N.
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Arnoult	T	Electronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique (Orsay).
Delange	T	Mathématiques (Orsay).
Deny	T	Mathématiques gén. (Orsay).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides.
G. Lucas	T	Géologie.
Allard	T	Chimie physique.
Berthelot	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
Bricart	T	Météorologie et Physique de l'Atmosphère.
Mme Albe-Fessard		Psychophysiologie.
Friedel		Physique des solides (Orsay).
M. Julia		Etudes des Moléculaires naturelles complexes.
Lender	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Magat		Physico-chimie des rayonnements.
Mlle Quintin ..	T	Electrochimie.
Monod	T	Chimie du Métabolisme.
Benoit	T	Physiologie animale (Orsay).
de Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haissinsky	T	Radiochimie.
Lemée	T	Physiologie Vég. B.M.P.V. (Orsay).
Guérin	T	Chimie M.P.C. (Orsay).
M. Chatelet ..		Chimie (P.C.B.).
Jean		Physique nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.).
Louis Michel..		Phys. théor. des Htes Energ. (Orsay).
Bergérard		Zoologie (Orsay).
Bertein		Electronique (Orsay).
Bouissières		Chimie des radioéléments (Orsay).
Mme Couture ..		Thermodynamique et Mécanique physique.
Ellenberger ..		Géologie appli. sur le terr.
Franc		Biologie animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski ...		Physiologie générale.
Acher		Chimie biologique (Orsay).
Baudoin		Biologie animale P.C.B.
Beaumont		Biologie animale S.P.C.N.
Blamont		Géophysique Ionosphère.
Bourreau		Botanique.
D. Curie		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga.		Géologie.
Fréon		Chimie organique (Orsay).
Heller		Physiologie végétale.
Tortrat		Calcul des probabilités.
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (S.P.C.N.).
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
Mlle Fourcroy.		Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruhat	T	Mécan. analytique et Mécan. céleste.
Mlle Veil		Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale.
Lacombe	T	Métallur. des métaux nucl.
Brochard	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Math. (M.P.C.) (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire		Géographie phys. et Géol. dynamique.
Comolet		Mécanique des Fluides.
Corabœuf		Physiologie animale.
Delloue		Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale P.C.B.
Jullien J.		Chimie P.C.B.
Malgrange ...		Tech. math. de la Physique.
Olivier		Anthropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre.		Physique E.N.S. (Orsay).

Secrétaire général ..... R. Poullain

INTRODUCTION

Sans entrer dans le détail de l'histoire de la radiochimie, ce qu'on peut trouver dans de nombreux ouvrages (1) à (6), nous nous contenterons de rappeler que l'étude de l'action des radiations ionisantes sur les solutions aqueuses fut commencée au début de ce siècle.

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude de l'action des rayonnements ionisants sur l'eau pure et sur l'eau oxygénée. D'une part il est indispensable de connaître leur action sur l'eau pour pouvoir étudier leur action sur les solutions aqueuses (ou inversement d'ailleurs), d'autre part, depuis que W.M. Dale a montré que l'action biologique des radiations était souvent dûe à des effets indirects (7), (8), (9), la connaissance de la radiochimie de l'eau est d'une importance capitale. Il y a eu de nombreux travaux sur l'action des rayons X et des rayons γ sur l'eau pure et sur l'eau oxygénée; beaucoup de points ont été élucidés, mais malheureusement, il reste beaucoup de résultats et d'explications qui sont contradictoires.

L'interaction des rayonnements ionisants et de l'eau donne en premier lieu des molécules d'eau ionisées suivant le schéma :

$$H_2O \longrightarrow H_2O^+ + e$$

le sort de l'électron thermique émis dont l'énergie n'est que de quelques électron-volts a été beaucoup discuté en physique des radiations. D'après D.E. Lea (10), d'une part, W.M. Dale, L.H. Gray et W.J. Meredith (11) d'autre part, l'énergie cinétique de cet électron est suffisante pour qu' échappe à l'influence de l'ion positif de l'eau; en effet, les électrons éjectés ont un parcours de 150 Å avant d'êtr captés par des molécules d'eau pour former des ions négatif D.E. Lea (10) en 1947 a pu expliquer la théorie radicalaire de radiolyse de l'eau, suggérée par Risse et reprise par J. Weiss en 1944 (12). D'après Lea, la trajectoire d'un rayon est l'axe d'un noyau cylindrique où les ions positifs sont prédominants, ce noyau étant entouré par des colonnes annulaires relativement diffuses d'ions négatifs. La réacti ci-dessus a lieu dans le noyau central, et on a dans ce noyau :

$$H_2O^+ \longrightarrow H^+ + OH$$

Dans le manchon périphérique, on a $H_2O + e \longrightarrow H_2O^-$ puis H_2O^- se dissocie en OH^- et H

$$H_2O^- \longrightarrow OH^- + H$$

Pour A.O. Allen (13)(14)(3a), en plus des réactio radicalaires globales : $H_2O \longrightarrow H + OH$ il y a des réactions moléculaires :

$$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}(H_2 + H_2O_2)$$

D'après M. Burton, A.H. Samuel et J.L. Magee (15) (16) l'électron éjecté ne peut pas parcourir plus de 20 Å dans l'eau et dans ce parcours, il perd rapidement son énergie puis revient sur l'ion positif en 10^{-13} seconde environ; donc l'effet primaire de radiolyse de l'eau est dû aux molécules d'eau excités et aux radicaux provenant de leur dissociation.

F.S. Dainton (17)(18)(19) a donné des preuves expérimentales de l'existence des radicaux OH mais les tentatives pour prouver l'existence des radicaux H ont échoué (19)(20). L'existence des radicaux H d'après les auteurs est liée aux ions OH^- et ces derniers n'ont pas été décelés même en milieu gazeux (21)(22).

Certains auteurs ont apporté des modifications au mécanisme des réactions radiochimiques qui conduisent à la formation de l'hydrogène moléculaire. M. Haïssinsky et M. Magat (23) suggèrent :

$$H_2O^- \longrightarrow H_2 + O^-$$
$$O^- + H_2O \longrightarrow OH + OH^-$$

la réaction globale est $H_2O^- + H_2O \longrightarrow H_2 + OH + OH^-$.

Pour M. Lefort (24) l'hydrogène moléculaire provient de l'ion positif H_3O^+ :

$$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$$
$$H_3O^+ + e \longrightarrow H_2 + OH$$

D'après J. Weiss (25) les produits moléculaires d'hydrogène sont le résultat de $H_2O^* + H_2O^* \longrightarrow H_2O_2 + H_2$ qui se produit dans une partie de molécules d'eau excitées.

Dans l'eau aérée J. Loiseleur et R. Latarjet (26) (27) avaient supposé que l'eau oxygénée produite par les rayonnements est formée par l'activation directe de l'oxygè

$$O_2 + 2e \longrightarrow O_2^-$$
$$O_2^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2$$

Aujourd'hui dans la théorie radicalaire de radiolyse de l'eau, on admet en général, dans l'eau aérée exposée aux rayonnements électro-magnétiques, l'existence de la réaction $H + O_2 \longrightarrow HO_2$ et c'est le radicale HO_2 qui produit de l'eau oxygénée.

Parfois les auteurs sont obligés d'envisager des schémas réactionnels différents pour la formation et la décomposition de l'eau oxygénée (28) ou des réactions appropriées pour chaque domaine de concentration de l'eau oxygénée. Jusqu'ici aucun schéma n'a pu expliquer tous les phénomènes de radiolyse de l'eau. En général ces schémas cinétiques reposent sur le principe de l'état stationnaire, alors que ce dernier, pour le cas des réactions sous radiation, a été l'objet de critiques (29).

On peut définir le rendement G de formation de l'eau oxygénée par la relation :

$G_{H_2O_2}$ = Nombre de molécules de H_2O_2 formée dans l'eau irr...
100 eV absorbés par l'eau irradiée

G n'est pas constant et varie par exemple au cours de l'irradiation avec le temps. On peut donc définir un rendement initial. Mais ce rendement initial varie avec les auteurs qui sont cependant d'accord pour reconnaître que les différentes valeurs observées sont dues aux conditions expérimentales, sans toutefois préciser la ou les causes exactes de ces différences (30). Ainsi on met en cause la qualité du rayonnement, la quantité des produits gazeux formés (oxygène, hydrogène) en contact avec l'eau, etc... (31a), (32a).

H. Izadian (33) a exposé l'eau pure aux rayons X dans des tubes cylindriques de différentes longueurs afin de faire une comparaison entre l'effet biologique des rayons X sur le foie foetal de la souris XVII et le rendement radiochimique de formation de l'eau oxygénée. A la suite de ces expériences, nous avons fait une étude systématique de l'effet de la géométrie du récipient sur la radiochimie de l'eau pure ou des solutions d'eau oxygénée.

Le présent travail a été entrepris pour étendre l'étude de l'influence de la géométrie des récipients sur le rendement en eau oxygénée de l'eau pure irradiée aux rayons X.

Ce mémoire comprendra quatre parties :

- Dans une première partie nous décrirons l'ap-

pareill ge et la technique expérimentale .

- Dans une deuxième partie, nous donnerons quelques résultats préliminaires concernant les conditions particulières de nos expériences.

- Dans une troisième partie, nous étudierons l'influence de la géométrie du récipient sur le rendement moyen de formation de l'eau oxygénée.

- Dans la quatrième partie enfin, le comportement des solutions d'eau oxygénée dans l'eau nous permettra de préciser plusieurs points de la troisième partie.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Enseignement à la Sorbonne.

Nous sommes particulièrement heureux de pouvoir exprimer toute notre gratitude à Monsieur le Professeur Max Morand, qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoi

Nous tenons à remercier bien vivement Madame Geneviève Darmois-Sutra, sous-directeur du laboratoire pour l'a pui permanent qu'elle a toujours bien voulu nous accorder.

Nous remercions également Monsieur Mergault, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui a suivi notre travail avec beaucoup de bienveillance.

Nous remercions enfin tous les collègues et le personnel du laboratoire de Physique Enseignement à la Sorbonne

CHAPITRE I

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Le matériel qui nous a servi et la méthode que nous avons suivie sont à peu près les mêmes que ceux de P. Mergault et H. Izadian (33)(34)(35), et nous insisterons surtout, dans la description qui va suivre, sur les différences qu'il y a entre le montage d'Izadian et le nôtre et entre la technique expérimentale qu'il avait mise au point et la nôtre. L'installation de rayons X et le mode opératoire sont les mêmes que ceux d'Izadian. Les tubes laboratoires que nous avons utilisés sont en quartz transparent (silice pure fondue) le plus souvent et quelquefois en verre ordinaire.

1 - Préparation de l'eau

L'eau était d'abord distillée dans un appareil ordinaire, puis distillée une fois ou deux fois dans un appareil en quartz transparent. On conservait cette eau dans des ballons également en quartz transparent.

Nous avons constaté que si la distillation de l'eau était faite avec suffisamment de soin, il n'y avait pas de différence de rendement en eau oxygénée par irradiation entre l'eau bidistillée et l'eau tridistillée. Nous avons constaté aussi que l'eau bidistillée ou tridistillée fraîche donnait un rendement beaucoup plus élevé en eau oxygénée,

de l'ordre de 15 à 30%. Mais, avec de l'eau bi ou tridistillée depuis 24 heures, le rendement devient reproductible et le reste pendant 8 à 15 jours. Le comportement des différentes eaux obtenues n'était pas reproductible et nous n'avons pas pu découvrir la cause de cette non-reproductibilité. En revanche, si l'eau est gardée dans un ballon en pyrex au lieu de quartz, l'eau "vieillit" deux fois plus vite (de 4 à 8 jours seulement). Compte tenu de ces remarques, nous avons toujours utilisé de l'eau tridistillée, entre 24 heures et 5 jours après sa préparation, et nous la gardions dans des ballons de quartz.

La conductibilité de l'eau tridistillée préparée convenablement est de 0,95 à 1,05 10^{-6} mho/cm à 20ºC, la mesure étant faite avec un pont de mesure de conductibilité P.R. 9.500 Philips, donc avec une erreur inférieure à 5%. Le pH de cette eau est 6,65 au lieu de 7 à cause du gaz carbonique dissous.

Le vieillissement de l'eau, dont on a dit qu'il se caractérisait par la diminution du rendement en eau oxygénée lors des irradiations, est aussi marqué par l'augmentation de la conductibilité et une variation du pH. La conductibilité de l'eau tridistillée après deux ou trois semaines atteignait 1,4. 10^{-6} mho/cm à 20ºC quand l'eau était conservée en ballon de quartz et 2.10^{-6} mho/cm quand l'eau était conservée dans un récipient en pyrex.

2 - L'eau oxygénée

Pour les irradiations de solutions d'eau oxygénée nous avons préparé ces solutions à partir d'eau oxygénée 110 volumes. "Electro" pour analyses des établissements Prolabo Etant donné la pureté de cette solution d'eau oxygénée, nous n'avons pas cherché à en fabriquer nous-même. Cette eau oxygénée était diluée avec de l'eau tridistillée dans des ballons en quartz. Nous avons essayé aussi d'utiliser de l'eau oxygénée "pure" de chez Prolabo également, dont la pureté est moindre que celle de l'eau "Electro" puisqu'elle est stabilisée par un peu d'acide sulfurique (c'est une solution acide à 0,005 N) : nous avons constaté que la décomposition radiochimique des deux eaux oxygénées en solution était la même tant que la concentration restait supérieure à 0,08 molécule/litre.

Les solutions d'eau oxygénée ne sont pas stables, elles se décomposent spontanément, et les solutions diluées (jusqu'à 10^{-3} M) plus vite que les solutions concentrées (5.10^{-3} M à $2,5\ 10^{-2}$M). Cette instabilité semble être en contradiction avec la loi d'action de masse : en effet si on admet la réaction globale : $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$ (36) la décomposition est régie par la formule $C_t = C_o\ e^{-Kt}$. La décomposition relative sera alors indépendante de la concentration initiale

$$\frac{\Delta C}{C_o} = \frac{C_o - C_t}{C_o} = 1 - e^{-Kt}$$

La seule explication possible de l'instabilité de l'eau oxygénée diluée est alors d'admettre la présence d'une "impureté" qui catalyserait sa décomposition.

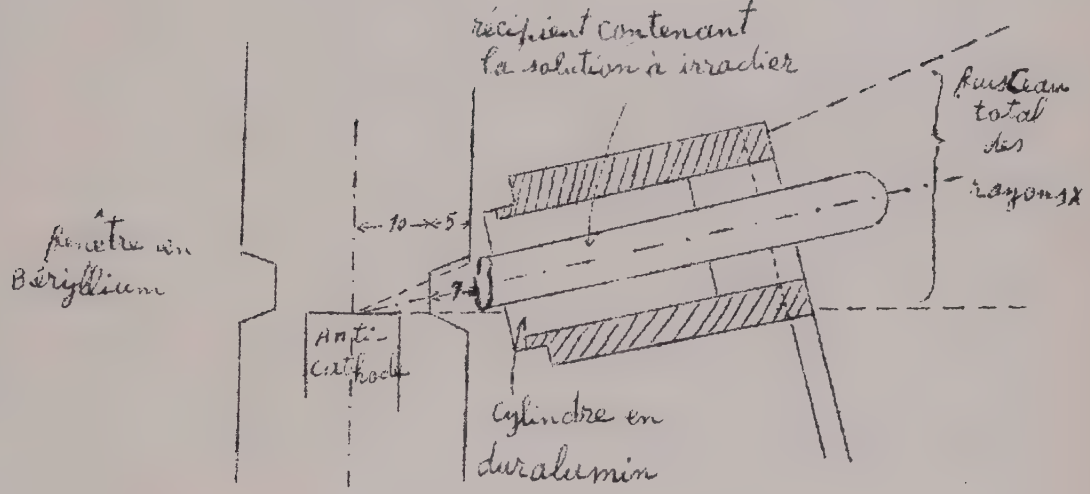
Nous avons constaté que l'erreur de détermination du rendement de radiodécomposition de l'eau oxygénée est beaucoup plus grande que l'erreur faite sur le rendement de formation de l'eau oxygénée à partir de l'eau pure. Alors chaque fois que nous irradions une solution d'eau oxygénée dans un tube, nous laissions un tube témoin identique à celui qui sert à l'irradiation, rempli lui aussi de la même solution que celle soumise au rayonnement. Nous avons ainsi pu constater que l'erreur en question provient non pas de l'eau oxygénée mais du solvant. En effet, chaque fois que le rendement de décomposition radiochimique augmente, le tube témoin montre une décomposition spontanée plus forte. Il nous a fallu aussi tenir compte de la vaporisation de la solution. Ainsi après 5 ou 6 heures, on observait sur le témoin une augmentation de concentration dûe à la vaporisation. La pression de la vapeur d'eau à 21ºC est de 18,65 mm Hg (37a) alors que celle de l'eau oxygénée est inférieure à 2 mm Hg (38). Il en résulte que deux phénomènes agissent en sens contraire sur le témoin :

1 - la décomposition spontanée qui tend à diminuer la concentration de l'eau oxygénée.

2 - la vaporisation beaucoup plus rapide de l'eau pure qui tend donc à augmenter la concentration de l'eau

oxygénée.

Nous avons tenté de faire une étude systématique de la vaporisation sur les solutions d'eau oxygénée que nous avons emplovées, mais cela a été rendu très difficile, à cause de la décomposition de l'eau oxygénée qui n'est pas quantitativement reproductible le plus souvent, et aussi à cause de l'atmosphère ambiante qui n'est pas la même dans les deux cas. Le tube à irradier est placé dans un manchon métallique servant de support (voir figure 1) et la partie libre du tube est placée à 7 mm de la fenêtre du tube à rayons X. Manchon support et tube à irradier sont alors introduits dans un manchon en plomb entourant la fenêtre du tube à rayons X. L'air qui se trouve à la surface du tube à irradier se renouvelle alors très difficilement, et de plus s'y trouve en faible quantité (1 ou 2 cm3) puisque la surface libre de l'eau du tube à irradier est à 7 mm environ de la fenêtre du tube à rayons X : le fait aussi que l'anticathode soit refroidie fait que la température de la fenêtre est un peu plus basse que celle de l'eau, et l'air qui est au contact de la fenêtre est certainement saturé. Pour essayer de reproduire les mêmes conditions sur les tubes témoins, nous avons disposé ceux-ci dans une position analogue à celle du tube à irradier, et sous un bécher renversé de 250 cm3, le tout dans l'obscurité, comme les tubes à irradier. Malgré cela, nous avons toujours obtenu une diminution de volume



support (du tube laboratoire)
à glissière sur V renversé

fig (1)

plus grande pour la solution irradiée que pour la solution témoin. Cela peut s'expliquer peut-être par l'effet de température locale (qui favoriserait alors la vaporisation (31
ou bien aussi par la décomposition de l'eau par les rayonnements, qui donne lieu à un dégagement gazeux d'hydrogène et d'oxygène (32a). Nous donnons ci-dessous (voir tableau 1) un exemple de vaporisation d'eau à partir d'une solution d'eau oxygénée, vaporisation qui se traduit par une augmentation de concentration. Si C est la concentration initiale, la concentration finale est $C + \varepsilon_1$; la même solution gardée dans un ballon atteint au bout du même temps une concentration $C - \varepsilon_2$. Il s'agit donc là encore de deux effets agissant en sens contraire , et c'est pourquoi nous avons toujours pris C comme concentration initiale de la solution irradiée.

Tableau 1

Variation de la concentration d'une solution d'eau oxygénée après 16 heures quand cette solution est conservée dans un tube de 1,1 cm3 ayant un diamètre intérieur de 7,1mm ou dans un tube de 0,97 cm3 ayant un diamètre intérieur de 4,3 mm (température 20 à 25º C).

C	C'	ΔV_1	C''_1	ΔV_2	C''_2
$3,1.10^{-4}$	$3,05.10^{-4}$	0,09	$3,1.10^{-4}$	0,06	3.10^{-4}
$19,5.10^{-4}$	$18,75.10^{-4}$	0,13	$20,9.10^{-4}$	0,07	$20,3.10^{-4}$
$5,85.10^{-3}$	$5,8.10^{-3}$	0,06	$6,2.10^{-3}$	0,04	$5,85.10^{-3}$
$11,25.10^{-3}$	$11,1.10^{-3}$	0,06	$11,5.10^{-3}$	0,08	$10,8.10^{-3}$
$52,5.10^{-3}$	$52,5.10^{-3}$	0,08	$54,5.10^{-3}$	0,05	$53,5.10^{-3}$
$10,1.10^{-2}$	$10,1.10^{-2}$	0,11	$11 .10^{-2}$	0,06	$10,15.10^{-2}$
$11,7.10^{-2}$	$11,55.10^{-2}$	0,09	$12,4.10^{-2}$	0,09	$12,1. 10^{-2}$

C : Concentration initiale (en molécules par litre)

C' : Concentration de la solution conservée dans un ballon de 50 cm3 après 16 heures (en molécules par litre).

ΔV_1 : perte de volume de la solution conservée dans le tube de 1,1 cm3 (en cm3)

C''_1 : concentration de la solution conservée dans le tube de 1,1 cm3 après 16 heures (en molécules par litre)

ΔV_2 : perte de volume de la solution conservée dans le tube de 0,97 cm3 (en cm3)

C''_2 : concentration de la solution conservée dans le tube de 0,97 cm3 après 16 heures (en molécules par litre)

3 - Dosage

Nous avons dosé l'eau oxygénée par le permanganate de potassium en milieu sulfurique, en apportant quelques améliorations de détail destinées à améliorer la précision, suivant la méthode mise au point par P. Mergault et H. Izadian (35). Nous pouvons déceler par cette méthode 2,5 micromolécules de H_2O_2 par litre, soit 0,085 μg par cm3 (limite un peu meilleure (d'environ 15%) que celle de Mergault-Izadian) avec une prise d'essai de 0,5 cm3.

Cette notion de limite de dosage dépend en fait de deux paramètres, d'une part de la limite inférieure de concentration décelable, d'autre part du volume de la prise d'essai nécessaire pour effectuer le dosage. Ainsi, il peut sembler que la méthode de dosage de D.J. Savage (39), qui peut doser une concentration de 0,05 μ g/cm3, soit plus précise que la nôtre : il n'en est rien car pour effectuer le dosage d'une telle solution, Savage opère sur une prise d'essai de 3 cm3, soit en tout 0,15 μg, alors que notre limite à nous est de $\frac{0,085}{2}$ μg environ.

Pour effectuer un dosage, on prend deux tubes en verre ordinaire de 8 mm de diamètre et 5 cm3 de contenance. L'un des tubes contient 1 cm3 de la solution à doser, l'autre 1 cm3 d'eau pure, et on ajoute 1 goutte d'acide sulfurique pur R.P. Prolabo dans chacun des tubes, en maintenant les tubes sous l'eau froide pour éviter tout échauffement dû à la dilution de l'acide. On ajoute alors 10 gouttes d'une solution de per-

manganate de potassium 5.10^{-4} N (les gouttes proviennent d'u
microburette donnant 50 gouttes en écoulement lent pour 1 cm
L'agitation se fait en renversant le tube vers le bas, douce-
ment, 4 ou 5 fois; la tension superficielle est suffisante
pour empêcher la solution de s'écouler du tube, et la décomp
sition du permanganate s'effectue en quelques secondes. Ensu
te, on ajoute du permanganate goutte à goutte dans le tube
contenant la solution à doser jusqu'à égalisation des teinte
dans les deux tubes. On compare les teintes dans les deux tu-
bes en les tenant verticalement au-dessus de la plaque en ma-
tière plastique d'un négatoscope Kodak posé horizontalement,
et diffusant la lumière d'un tube florescent circulaire. L'é
lisation des teintes est plus facile à réaliser quand, en pl
de la lumière du négatoscope Kodak, le tube est éclairé laté-
ralement par une faible lumière venant du jour : on observe
alors avant la neutralisation, une teinte bleu-verdâtre qui
s'oppose bien à la teinte rosée du permanganate.

Nous avons déterminé expérimentalement notre err
de dosage, qui dépend évidemment de la concentration de la so
lution que l'on veut doser; pour les concentrations de l'ord
de $2,5\ 10^{-4}$ molécule/litre, avec une prise d'essai de 1 cm3,
l'erreur relative est inférieure à 3%. Les causes de perturb
tion possible (échauffement dû à la dilution de l'acide sulf
que, décomposition du permanganate au cours du dosage) ne so
pas à craindre si le dosage est fait rapidement. En revanche
si on n'opère pas assez vite, on peut introduire une erreur s

tématique due non pas à l'instabilité de l'eau oxygénée en lution, mais à celle du permanganate en solution trop dilué (40).

Le dosage des solutions d'eau oxygénée plus concentrées s'effectue à l'aide de solutions de permanganate également plus concentrées, de sorte que l'erreur relative est à peu près constante.

4 - Dosimétrie

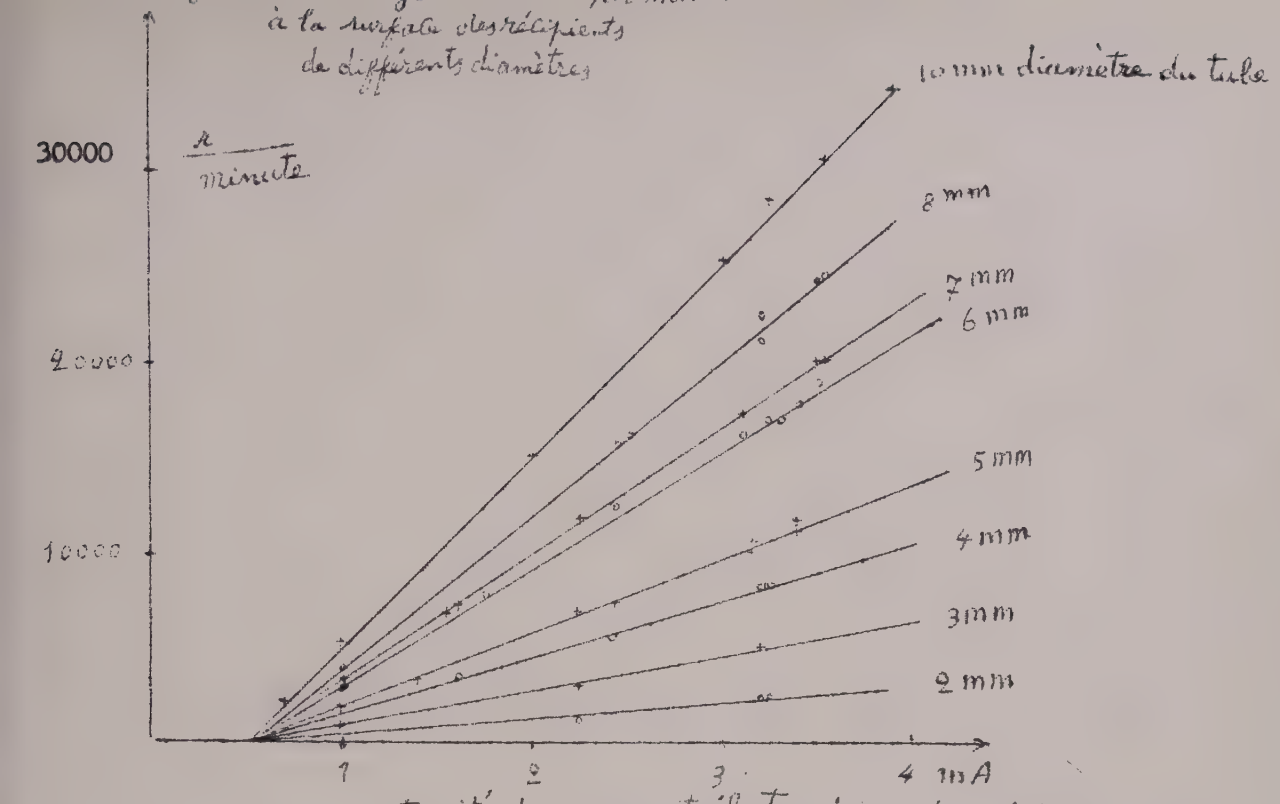
Les quantités de rayonnement (on admettra que la quantité de rayonnement est l'énergie totale transportée par ce rayonnement), ont été mesurées au moyen d'un dosimètre type H. 840 des Etablissements Massiot; ce dosimètre était complété par un intégrateur dont l'aiguille avançait par saut de division en division, chaque division correspondant au nombre total de roentgens de la chambre d'ionisation utilisée.

Nous avons utilisé une chambre d'ionisation BK 5 pour bas kilovoltage de 700 roentgens, avec une fenêtre de beryllium de 12 mm de diamètre, donc de diamètre supérieur à celui des tubes laboratoires : on pouvait donc facilement mesurer la quantité de rayonnement arrivant à la surface d'un tube donné puisqu'il suffisait alors de placer la chambre d'ionisation devant la fenêtre du tube à rayons X, juste à l'endroit où se trouvait le tube à irradier. Pour mesurer cette quantité de rayonnement à la surface du tube, on disposait un diaphragme en plomb de 1,5 mm d'épaisseur et ayant juste le diamètre in-

rieur du tube. Pour que ce diaphragme soit exactement à l'endroit où se trouvait le tube pendant l'irradiation, on mettait de la pâte à modeler autour de la fenêtre du tube à rayons X, et le diaphragme en plomb était disposé sur le support du tube laboratoire. On mettait alors le support en place et le diaphragme en plomb restait collé dans la pâte à modeler. Il ne restait plus alors qu'à disposer la chambre d'ionisation derrière ce diaphragme.

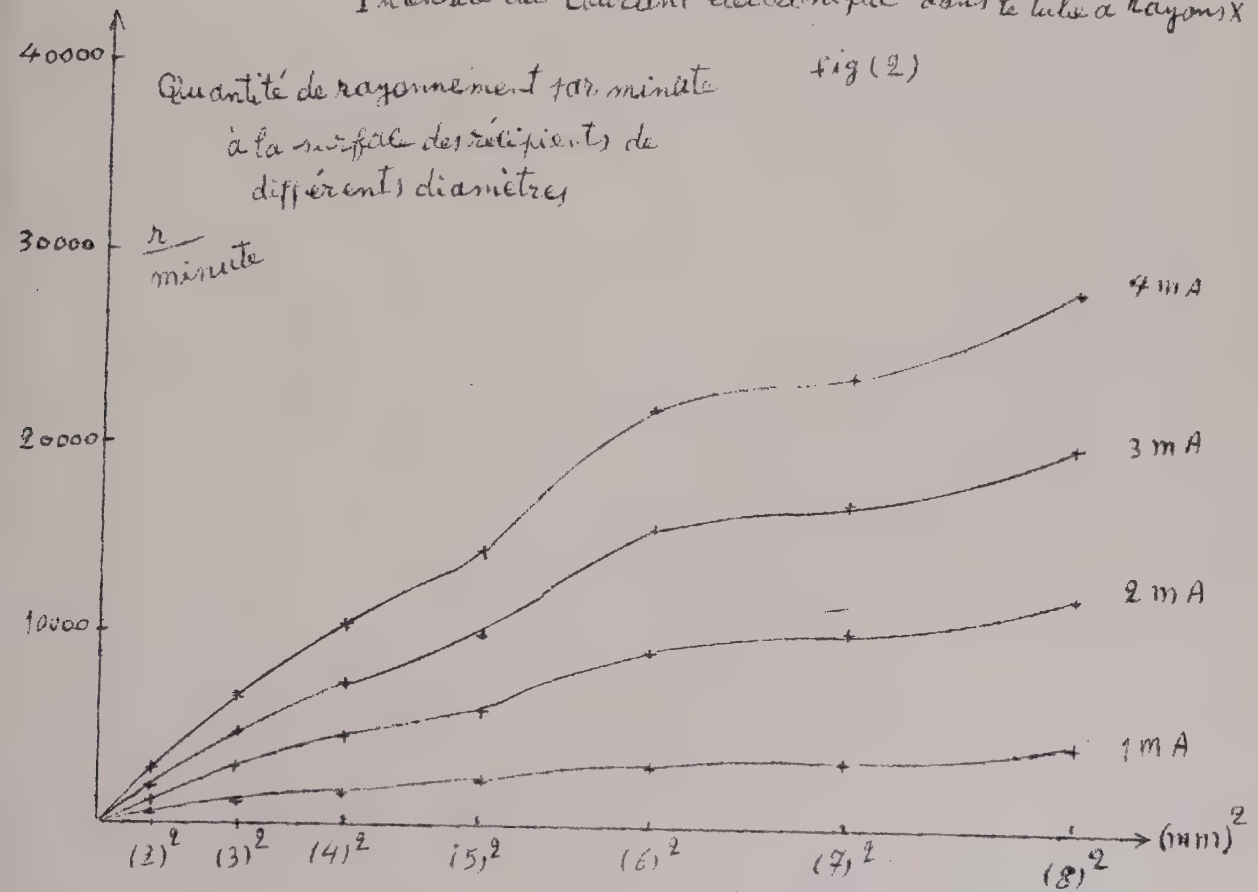
L'intégrateur n'était pas suffisant pour mesurer la quantité de rayonnement avec précision (il suffit de regarder les figures 2, 3, 4, 5 pour s'en convaincre). Aussi on mesurait le temps nécessaire pour produire 20 à 100 déclenchements. Les résultats de ces mesures sont résumés sur les figures 2, 3, 4 et 5. La figure 2 montre qu'il y a un courant de fuite de 0,5 mA pour la tension choisie de 40kV. Cette fuite provient des différentes colonnes de polarisation et des résistances de fuite qui servent dans les circuits d'alimentation des lentilles électrostatiques et de mesure de la tension par exemple. Chaque courbe représente pour un tube donné la quantité de rayonnement tombant par minute à la surface du tube irradié, en fonction du courant électronique dans le tube à rayons X. Ces courbes étant des droites, on voit qu'l'on a proportionnalité entre ce courant électronique dans le tube à rayons X et la quantité de rayonnement.

La figure 3 peut se déduire de la figure 2. Elle représente la quantité de rayonnement reçue par minute par



Intensité du courant électronique dans le tube à rayons X

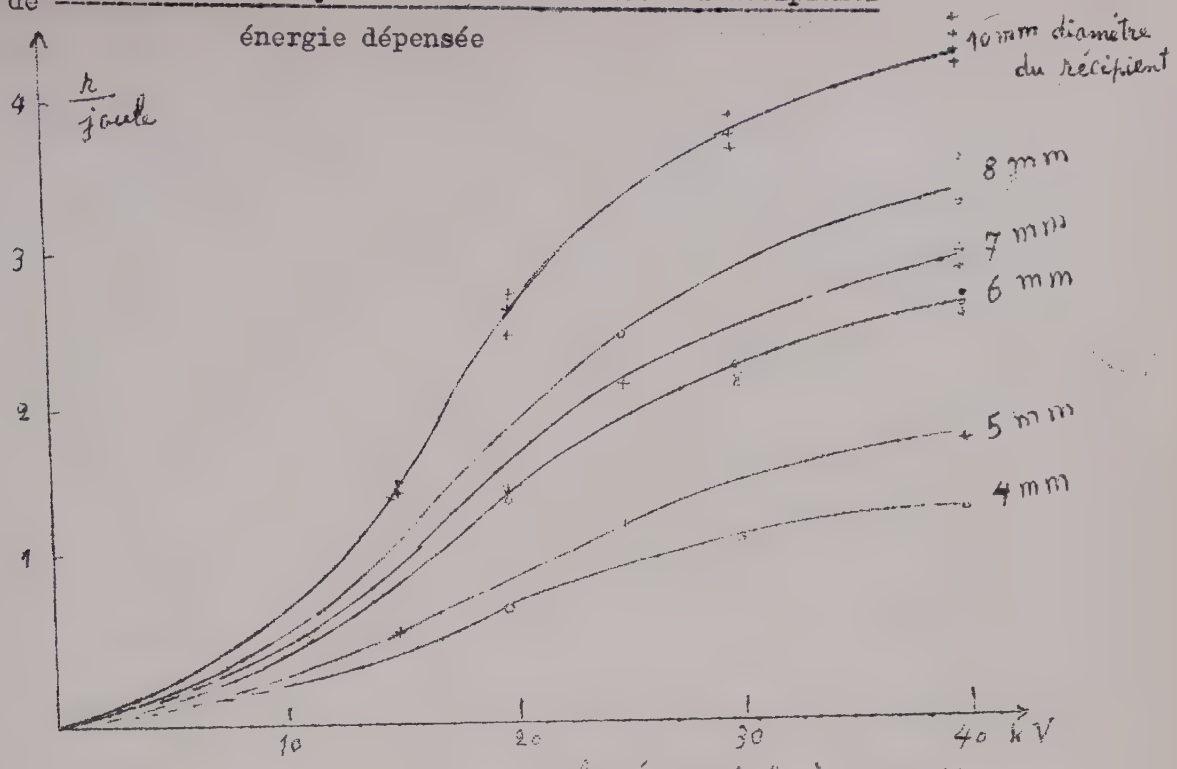
fig (2)



Carré du diamètre des récipients

fig (3)

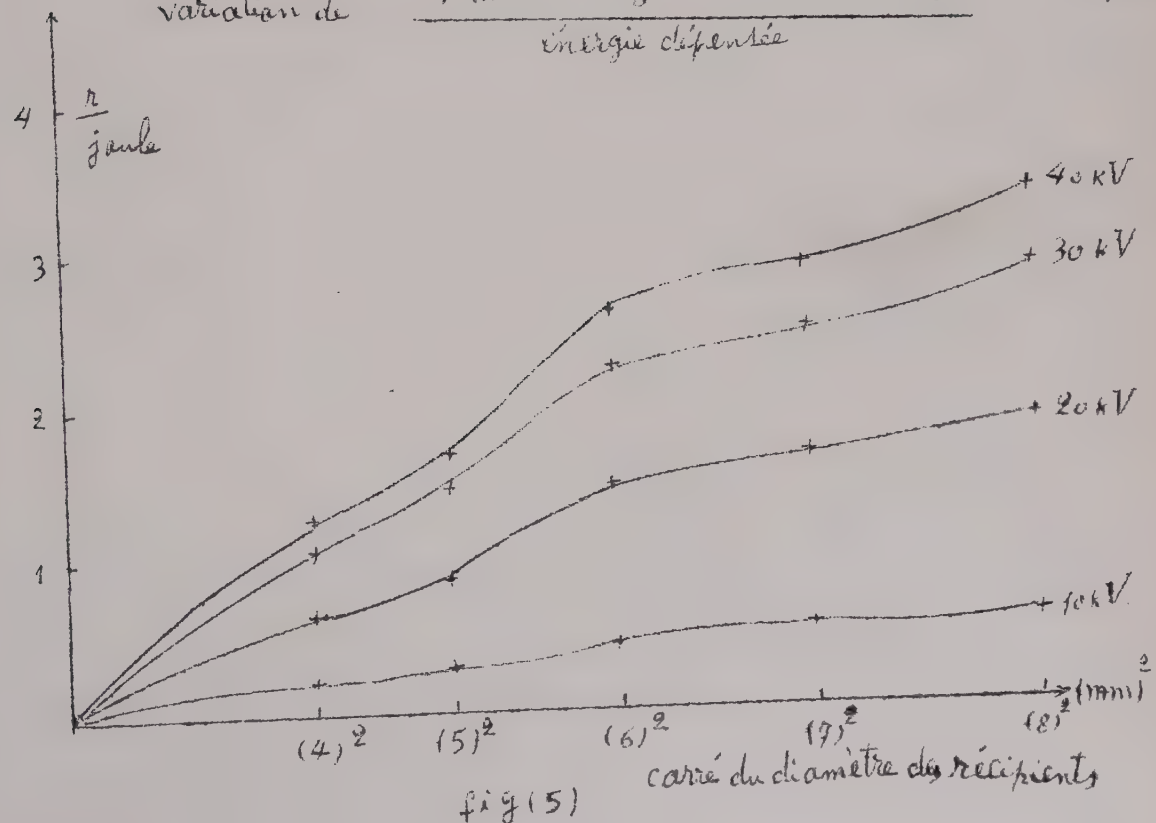
variation de $\frac{\text{rayonnement}}{\text{énergie dépensée}}$



tension appliquée au tube à rayons X

fig (4)

variation de $\frac{\text{la quantité de rayonnement à la surface des récipients}}{\text{énergie dépensée}}$



carré du diamètre des récipients

fig (5)

un tube en fonction du carré du diamètre de ce tube. Si le rayonnement était isotrope et homogène, on devrait avoir une droite : on voit qu'il n'en est rien. Cela a peu d'importance et n'influe pas sur les résultats que nous avons obtenus : il suffisait de connaître cette loi de variation pour en tenir compte dans l'établissement de nos courbes.

La figure 4 représente le quotient de la quantité rayonnement reçue à la surface d'un tube laboratoire donné par la puissance dépensée dans l'installation, en fonction de la tension d'alimentation du tube à rayons X. Pour calculer la puissance dépensée dans l'installation, nous avons effectué le produit : nombre de kilovolts par (nombre de milliampères - 0,5 mA), 0,5 mA représentant le courant de fuite de l'installation (voir ci-dessus page précédente), sensiblement constant pour les tensions comprises entre 20 et 40 kV. La figure 5, qui se déduit de la figure 4, représente le quotient de la quantité de rayonnement par la puissance dépensée dans le tube à rayons X en fonction du carré du diamètre des tubes utilisés, c'est-à-dire en fonction de la surface de ces tubes.

Nous avons calculé les quantités de rayonnement par minute correspondant aux différentes surfaces irradiées en interpolant entre les points expérimentaux sur les courbes des figures 3 et 5.

5 - Calcul de la dose

Si I_o est l'intensité d'un rayonnement monochroma

tique arrivant à la surface d'une matière, l'intensité de ce rayonnement après la traversée d'une épaisseur h sera $Ioe^{-\mu h}$ et $I = Io - Ioe^{-\mu h} = Io(1-e^{-\mu h})$. (I) est l'intensité absorbée (41). Cette notion d'intensité d'un rayonnement et d'absorption du rayonnement dans la matière est bien connue puisque la formule ci-dessus ne fait qu'exprimer la loi de Lambert-Beer. Nous allons relier cette notion d'intensité d'un rayonnement aux autres notions utilisées en radiologie et en radiochimie (42) (43).

1 - la "dose absorbée" est définie comme la quantité d'énergie absorbée par unité de masse à l'endroit intéressé (42a)

2 - la "dose intégrale absorbée" dans une certaine région est la quantité d'énergie absorbée par la matière dans cette région.

3 - la "dose moyenne absorbée" dans une certaine région est égale à la dose intégrale absorbée dans cette région divisée par la masse de la matière contenue dans cette région.

4 - la "dose d'exposition" à un certain endroit est une mesure du rayonnement X ou γ qui est basée sur la capacité de ce rayonnement de produire une ionisation. Elle se mesure en roentgen (42 b).

5 - Le débit est la dose par unité de temps. On désigne encore cette "dose par unité de temps" par le terme impropre selon nous, puisqu'il peut prêter à confusion d' "intensité de dose" ou même d' "intensité". Nous emploierons donc les termes de "débit intégral absorbé", "débit moyen absorbé" et "déb

d'exposition" dont le sens est clair.

Soit alors un rayonnement monochromatique et homogène, arrivant normalement sur la surface S d'une matière, la puissance totale de ce rayonnement sera $P_o = SI_o$ et la puissance absorbée

$$P = P_o (1-e^{-\mu h}) \qquad (II)$$

par le débit intégral absorbé que nous représenterons généralement par la notation D_i. Soit alors D_o le débit d'exposition sur la surface de l'eau contenue dans un tube-laboratoire ; la chambre d'ionisation nous donne la valeur de D_o en roentgens par unité de temps et nous voulons connaître la valeur de P_o (correspondante à D_o) en électron volt par unité de temps; il nous suffit de connaître la relation entre les deux expressions de P_o et D_o. La valeur de P_o (en électron volt/seconde) est donnée en fonction de D_o (en roentgen/seconde) par

$$P_o \left(\frac{\text{electro-volt}}{\text{seconde}}\right) = \frac{D_o \left(\frac{\text{roentgen}}{\text{seconde}}\right) 52{,}3.\ 10^{12}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{air}}} \qquad (43a)\ (44$$

où $\frac{\mu}{\rho}$ est le coefficient d'absorption massique. Pour la raie caractéristique de cuivre ($\lambda = 1{,}54$ Å), on peut écrire aussi

$$P_o \left(\frac{\text{electro-volt}}{\text{seconde}}\right) = \frac{D_o \frac{\text{roentegens}}{\text{seconde}}\ 53{,}8.\ 10^{12}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{eau}}} \qquad (III)\ (4a)$$

en effet pour cette longueur d'onde, d'après la relation de L.H. Gray (45a) on peut écrire :

$$\frac{52,3.10^{12}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{air}} = \frac{53,8.\ 10^{12}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{eau}} \qquad (IV)$$

Etant donné que, pour les longueurs d'onde voisin de 1,54 Å et dans le domaine des longueurs d'onde où nous avons travaillé (voir le tableau 2), le rapport varie très peu ; on peut admettre que la relation (III) est valable à 1% près. On a alors

$$D_i = \frac{D_o\ (1-e^{-\mu h})\ .\ 53,8.\ 10^{12}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{eau}} \qquad (V)$$

Cette formule est analogue à la formule de P. Bonet-Maury et M. Frilley (46). La longueur des récipients utilisés était telle que $h \geqslant 2$ cm, or μ (eau) est de l'ordre de 10 cm^{-1} (47) et par suite on peut négliger $e^{-\mu h}$ devant 1. Il vient alors :

$$D_i\left(\frac{eV}{s}\right) = \frac{D_o\left(\frac{r}{s}\right)\ .\ 53,8.\ 10^{12}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{eau}} \qquad (VI)$$

La formule VI n'étant valable que pour un rayonnement monochromatique (à cause de la variation de $\frac{\mu}{\rho}$ avec la longueur d'onde), on a pour le rayonnement polychromatique que nous avons utilisé une "longueur d'onde effective" (48). En admettant que la longueur d'onde effective pour

l'eau est la même que la longueur d'onde effective pour l'aluminium, la valeur de $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{eau}$ a été calculée de la façon suivante : on connait les couches de demi-absorption de l'aluminium correspondant aux différentes tensions appliquées au tube à rayons X, d'après les tables fournies par les Etablissements Massiot en même temps que la chambre d'ionisation utilisée (rappelons qu'on a $h = \xi$ dans la formule (I) quand $I = \frac{I_0}{2}$, soit donc $\xi\mu = \text{Log } 2 = 0{,}693$). De ξ on déduit μ puis $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al}$ et au moyen des tables donnant $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al}$ en fonction de la longueur d'onde λ (37b), on déduit les "longueurs d'onde effectives" (48). Connaissant alors cette longueur d'onde effective du rayonnement utilisé pour l'eau, on en déduit au moyen de loi d'additivité de Bragg (49) (50), le coefficient d'absorption massique de l'eau

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{eau} = \frac{16\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{oxygène} + 2\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{hydrogène}}{18}$$

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_O$ et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_H$ sont donnés dans la littérature (37b)
On obtient alors les résultats donnés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Tension	C.D.A. de l'Al.	$(\frac{\mu}{\rho})$ de l'Al. (cm2/g)	λ effective	$(\frac{\mu}{\rho})$ de H_2O (cm2/g)
10 kV	0,024 mm	107	2,03 Å	22
15 kV	0,039 "	65,84	1,71	13,3
20 kV	0,051 "	50,35	1,56	10,27
25 kV	0,057 "	45,05	1,50	9,21
30 kV	0,061 "	42,09	1,46	8,5
35 kV	0,064 "	40,12	1,43	8,05
40 kV	0,066 "	38,9	1,415	7,78
50 kV	0,068 "	37,76	1,40	7,47

6 - Correction sur l'énergie absorbée

Opérant avec un tube à foyer ponctuel, on peut supposer que le rayonnement à la forme d'un cône et que la section du tube laboratoire est la section droite d'un tel cône. On peut supposer aussi que le rayonnement est homogène sur toute la section du tube : les courbes des figures 3 et 5 montrent que cela n'est pas vrai et de plus la section irradiée n'est pas plane. On voit alors immédiatement sur la figure 6 que si les rayons arrivant sur la partie centrale par-

courent une distance assez grande dans l'eau du tube, il n'en est pas de même pour les rayons reçus par la partie périphérique. Nous allons calculer une correction à faire sur l'énergie reçue à la surface du tube pour tenir compte de cette absorption moins grande à la périphérie du tube-laboratoire.

Soit F la source de rayons X, ABCD la coupe du tube-laboratoire, et soit E_o l'énergie totale arrivant sur la surface AB du tube. Soit E_{o1} la partie de cette énergie reçue par la partie centrale jkj', et E_{o2} la partie reçue par la périphérie jA et j'B. Soit alors Fk = d la distance de la source F au tube, r le rayon du tube, $kk_1 = l$ la longueur du tube, et $jk = r_1$ le rayon de la partie centrale du tube. Les deux triangles FC k_1 et Fjk sont semblables et on a :

$$\frac{Ck_1}{jk} = \frac{k_1F}{k_F} \quad \text{soit} \quad \frac{r}{r_1} = \frac{l+d}{d} \quad \text{d'où} \quad r_1 = \frac{rd}{d+l}$$

La partie E_1, de l'énergie E_{o1}, absorbée par l'eau irradiée sera alors :

$$E_{o1} = E_o \frac{\pi r_1^2}{\pi r^2} = E_o \left(\frac{d}{d+l}\right)^2$$

d'où :

$$E_1 = E_o \left(\frac{d}{d+l}\right)^2 (1 - e^{-\mu l})$$

en supposant que tous les rayons parcourent le même trajet l dans l'eau, pour cette partie du rayonnement.

Le calcul de la partie E_2 de l'énergie E_{o2} absorbée par l'eau, peut se faire de la façon suivante.

Posons i i_1 = h Ai = x, et soit sur la section AB du tube une couronne circulaire d'épaisseur dx et de rayon k i = r-x, recevant une énergie d E_{o2}. La partie dE_2 de d E_{o2} absorbée en profondeur dans l'eau sera alors :

$$dE_2 = \int_o^h \mu \, d E_{o2} \, e^{-\mu h} \, dh = d E_{o2} \, (1 - e^{-\mu h})$$

Mais

$$dE_{o2} = \frac{E_o}{\pi r^2} \left[2 \pi (r-x) \, dx \right] = \frac{2 E_o (r-x)}{r^2} \, dx$$

La similitude des triangles $A_i i_1$ et Fik nous donne :

$$\frac{Ai_1}{Fk} = \frac{Ai}{ik} \qquad \text{soit} \qquad \overline{Ai_1} = \frac{xd}{r-x} \qquad (a)$$

D'autre part :

$$h^2 = \overline{Ai_1}^2 + x^2 \qquad (b)$$

soit à partir de (a) et (b)

$$h = x \sqrt{1 + \frac{d^2}{(r-x)^2}}$$

Enfin

$$\overline{Aj} = r - r_1 = r - \frac{rd}{d+I} = \frac{rI}{I+d}$$

d'où :

$$E_2 = \int dE_2 = \int dE_{o2} \quad (1 - e^{-\mu h})$$

ou encore

$$E_2 = \frac{2 E_o}{r^2} \int_0^{\frac{lr}{l+d}} (r - x)\left(1 - e^{-\mu x \sqrt{1 + \frac{d^2}{(r-x)^2}}}\right) dx$$

et alors l'énergie totale absorbée E est donnée par

$$E = E_1 + E_2$$

Cependant, si les récipients sont assez longs (ce qui est vrai pour toutes nos expériences), on peut simplifier le calcul et écrire :

$$E = \frac{2E_o}{r^2} \int_0^r (r - x)\left(1 - e^{-\mu x \sqrt{1 + \frac{d^2}{(r-x)^2}}}\right) dx$$

Dans nos expériences, d = 17 mm, Nous avons alors tracé la courbe de représentation de la fonction :

$$h = x \sqrt{1 + \frac{d^2}{(r-x)^2}}$$

en fonction de x pour les tubes de diamètre 2 r = 8,3 mm. Cette courbe (figure 7) est confondue avec la droite $h_1 = 5x$ pour $h < 5$mm, et $h > h_1$ pour $h > 5$ mm. Mais le rayonnement dont nous nous sommes servi est celui d'une anticathode de cuivre sous des tensions inférieures ou égales à 40 kV. on sait alors que pour $h_1 \geqslant 5$ mm, $h > 5$ mm, et sur ces distances, plus de 99% de l'énergie transportée par le rayon-

nement incident est absorbé dans l'eau du tube. On peut donc faire l'approximation suivante :

$$E = \frac{2\,E_o}{r^2} \int_o^r (r-x)\,(1-e^{-5\,\mu x})\,dx$$

d'où alors :

$$E = E_o \left[1 - \frac{2}{5\,\mu\,r} + \frac{2}{25\,\mu^2 r^2}\,(1 - e^{-5\,\mu\,r})\right]$$

En négligeant les termes en $\frac{1}{25\,\mu^2}$ et $e^{-5\mu r}$ on obtient :

$$E = E_o \left(1 - \frac{2}{5\,\mu\,r}\right) \# E_o \left(1 - \frac{1}{\mu}\right)$$

Pour le tube de diamètre 2 r = 4,3 mm, on trouve que la fonction

$$h = x\sqrt{1 + \frac{d^2}{(r-x)^2}}$$

est confondue, à peu près, avec la droite $h_1 = 9{,}5\,x$. On trouve alors :

$$E = E_o \left(1 - \frac{2}{9{,}5\,\mu\,r}\right) \# E_o \left(1 - \frac{1}{\mu}\right)$$

Il en résulte que, pour tous nos récipients, et en prenant $\mu \# 10\ cm^{-1}$, 90% de l'énergie arrivant à la surface du tube est absorbée.

Enfin, nous ferons remarquer que nous n'avons pe

fait de correction sur la dose absorbée, en tenant compte d. la vaporisation de la solution au cours de l'irradiation.

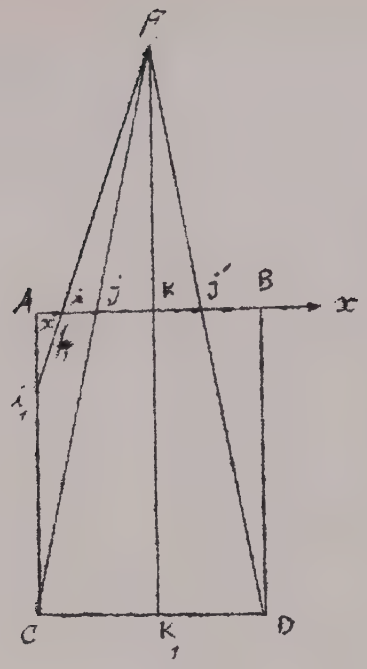

F
A
i
j
K
j'
B
x
C
K1
D

fig (6)

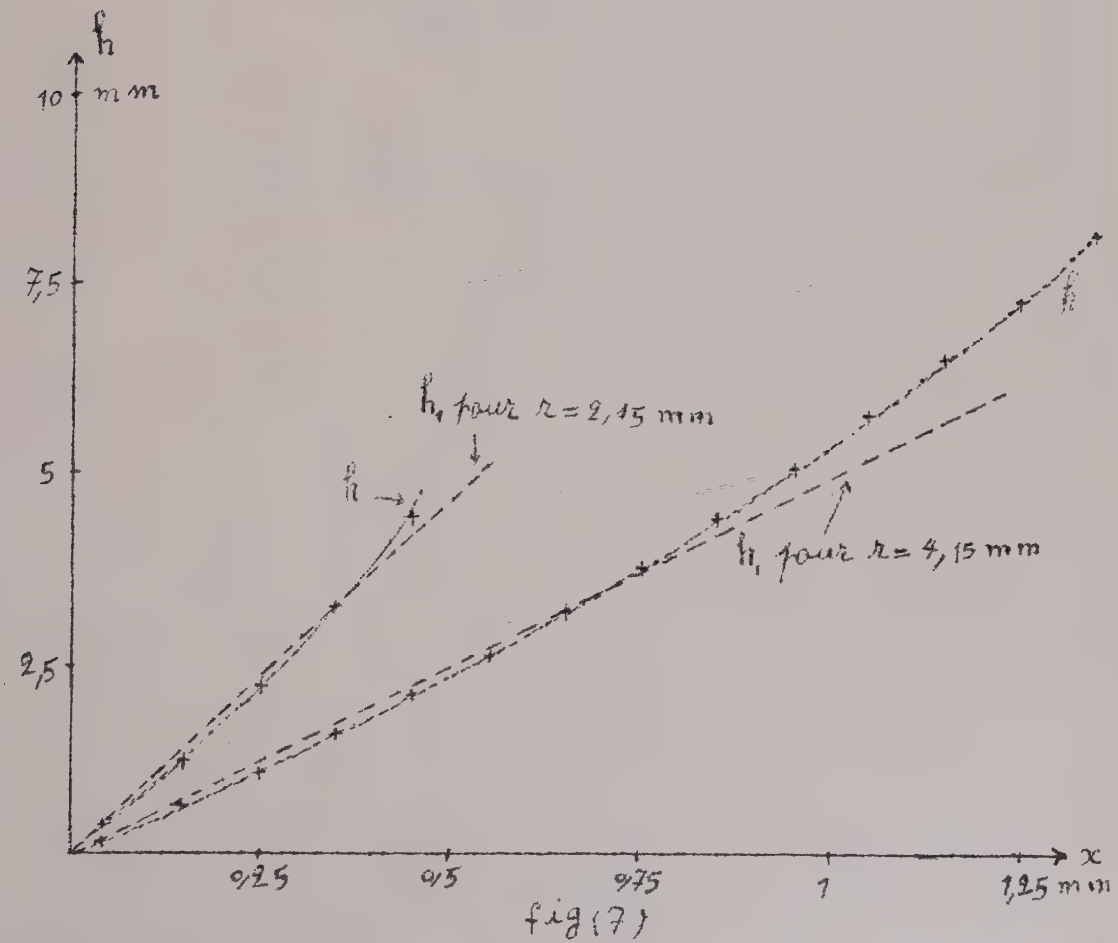

h
10 mm
7,5
5
2,5
h1 pour r = 2,15 mm
h
h1 pour r = 4,15 mm
x
0,25
0,5
0,75
1
1,25 mm

fig (7)

CHAPITRE II

RESULTATS PRELIMINAIRES

CONDITIONS PARTICULIERES DE NOS EXPERIENCES

1 - Remarques générales

Nous préciserons d'abord la notion de rendement que nous utiliserons quelques fois. Le rendement G (H_2O_2) a été défini, dans l'introduction, comme le nombre total de molécules d'eau oxygénée formées pour une énergie absorbée, par l'eau irradiée, de 100 électron-volts. A partir de cette définition très générale, on peut définir alors :

a) le rendement en un point d'une courbe expérimentale; les courbes expérimentales que nous présenterons le plus souvent donneront la concentration moyenne d'eau oxygénée dans le tube laboratoire en fonction ou bien du temps d'irradiation, ou bien de la dose moyenne absorbée. On voit alors que sur les courbes : (concentration moyenne en fonction de la dose moyenne absorbée) le rendement en un point de la courbe (ou rendement instantané) est proportionnel à la pente de la tangente à la courbe en ce point.

b) le rendement initial est le rendement instantané à l'origine de la courbe (temps nul ou dose moyenne absorbée nulle) ; on verra plus loin une méthode de calcul du rendement initial (chapitre II paragraphe 3),

c) le rendement moyen en un point d'une courbe expérimentale; ce sera le quotient de la concentration moyenne de

l'eau oxygénée dans le tube-laboratoire par la dose moyenne absorbée exprimée en centaines d'électron-volts. On a bien en effet :

$$G(H_2O_2) = \frac{\text{nombre total de molécules d'eau oxygénée formées}}{\text{100 électro-volts absorbés}}$$

$$= \frac{\text{concentration de l'eau oxygénée formée dans l'eau irradié}}{\text{dose moyenne absorbée (en centaines d'électron-volts par gramme).}}$$

L'erreur expérimentale de détermination de l'eau oxygénée formée dans l'eau pure irradiée à l'air par le rayon X a plusieurs causes. Nous parlerons plus loin de l'effet dû aux impuretés contenues dans l'eau (voir chapitre II paragraphe 5). Nous allons montrer maintenant que pour nos expériences, la concentration de l'eau en oxygène dissous, plus exactement en air dissous, n'a qu'une influence négligeable sur le rendement en eau oxygénée.

H. Fricke (51) puis P. Bonét-Maury et M. Lefort (52)(53) ont constaté l'effet de la concentration de l'oxygène dans l'eau. H. Fricke a montré que le rendement initial est indépendant de la pression d'oxygène au dessus de la solution pourvu que cette pression soit supérieure à 4 cm. de mercure. Pour que l'eau soit saturée d'air dissous, il faut plusieurs dizaines d'heures en général (54), et cela dépend de la surface séparant l'air de l'eau, de l'humidité de l'air, de la température, de la forme géométrique du réci-

pient (qui peut gêner la diffusion) etc... Le coefficient de solubilité de l'air dans l'eau est de 18,68 cm3 d'air par litre d'eau à 20ºC, sous la pression atmosphérique (55), et entre 1 à 4 jours l'eau contient de 50 à 90% de cette valeur de saturation (54). Nous avons constaté que de l'eau fraichement distillée (bi ou tri) avait un rendement beaucoup plus élevé en eau oxygénée et que ce n'est que 24 heures environ après la distillation que ce rendement devenait à peu près reproductible. Il ne s'agit donc pas là, manifestement d'un effet dû à l'oxygène puisque celui-ci a un effet inverse (51). De plus, si on suppose que le rayonnement utilisé a une longueur d'onde de 1,54 Å par exemple, le coefficient d'absorption linéaire de l'eau est de 9,98 cm^{-1} (47) et la couche de demi absorption de l'eau, d'après la formule $I = Io\ e^{-\mu x}$, est $\xi = \frac{0,693}{9,98} \# 0,07$ cm.
W.E. Adeney (56) a constaté qu'une couche mince d'eau de 0,05 cm est saturée d'air en 26 minutes à 20ºC. On peut donc considérer que la partie de nos solutions en contact avec l'air et qui reçoit la quasi-totalité du rayonnement est toujours saturée d'air.

2 - <u>Effet du débit sur la concentration de l'eau oxygénée produite</u>

Nous avons irradié 1 cm3 d'eau contenu dans un tube de 7,1 mm de diamètre intérieur. Le débit d'exposition D était mesuré comme il a été dit au chapitre I paragraphe 4. Nous avons d'abord opéré à la tension constante de 40 kV; le débit d'exposition

était changé en agissant sur l'intensité du courant électronique dans le tube à ravons X (pour cela, il suffisait d'agir sur le courant d'alimentation et donc sur la température du filament). La figure 8 représente les résultats des expériences faites, elle donne pour chaque début d'exposition la concentration de l'eau oxygénée formée en fonction du temps d'irradiation. (Remarquons ici que dose intégrale absorbée e dose moyenne absorbée sont numériquement les mêmes et que la dose d'exposition leur est proportionnelle), elle montre que le rendement de formation de l'eau oxygénée n'est pas constante, ce rendement varie avec la dose moyenne absorbée (le temp en abcisse est proportionnel à la dose moyenne absorbée pour un tube et un débit donnés), et la concentration de l'eau oxygénée tend vers un état stationnaire. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus en radiochimie de l'eau (31a). La figur 9 se déduit de la figure 8 : elle représente la concentration de l'eau oxygénée formée en fonction de la dose moyenne absorbée. On a multiplié le temps (abcisse dans la figure 8) par l débit d'exposition. On voit sur les courbes de la figure 9 qu lorsque le temps n'est pas trop long la formation d'eau oxygénée est indépendante du débit. Cette indépendance du rendemen de la formation de l'eau oxygénée pour les temps courts jusqu 50 minutes a déjà été observée par P. Bonét-Maury et M. Frille (57) avec des anticathodes de cuivre et de molybdène. Nous voyons de plus sur les courbes de la figure 9 que les concentrations sont plus élevées, à dose absorbée égale, pour les débi plus forts.

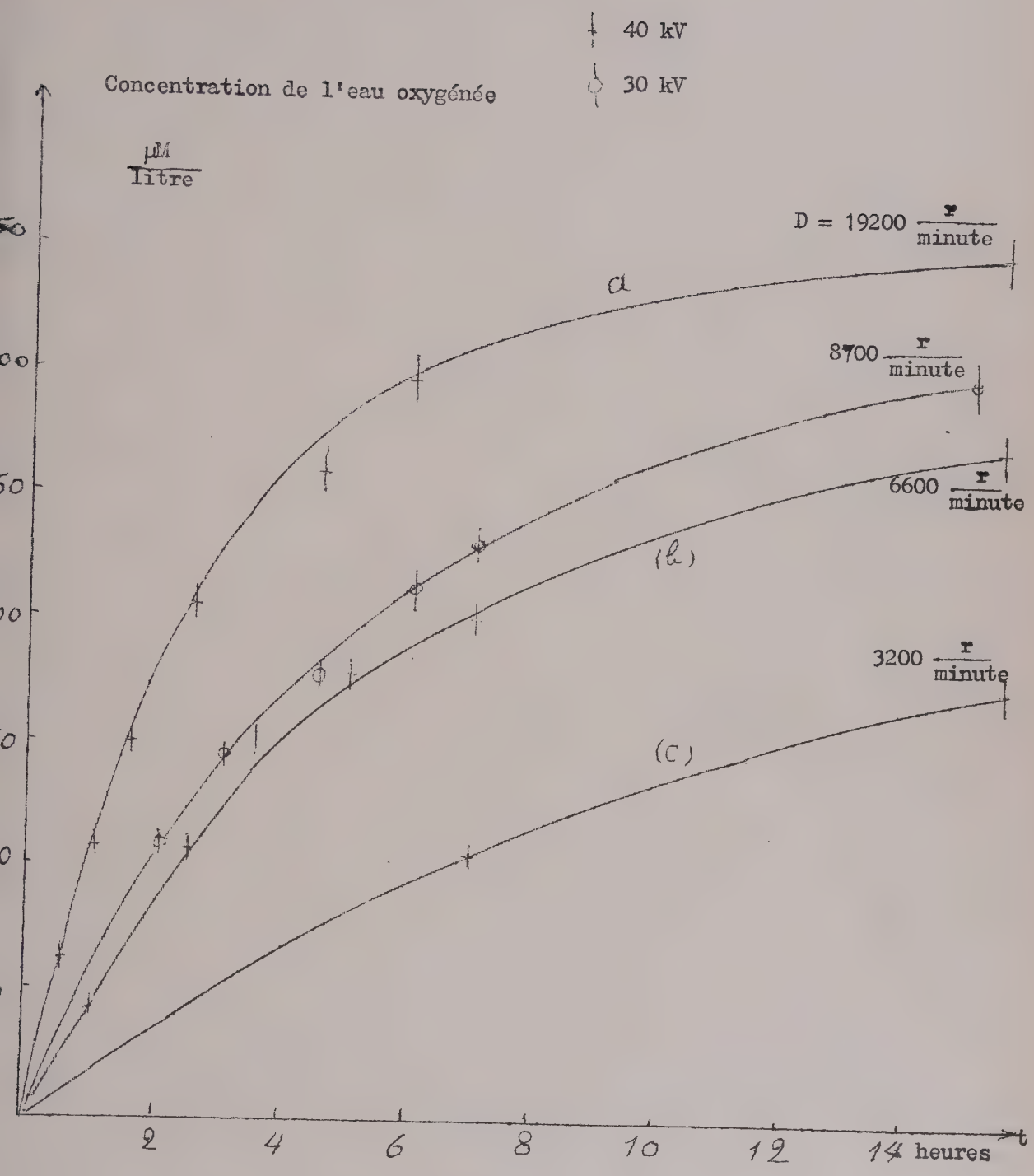

40 kV
30 kV
Concentration de l'eau oxygénée
µM / litre
D = 19200 r/minute
a
8700 r/minute
6600 r/minute
(b)
3200 r/minute
(c)
2
4
6
8
10
12
14 heures
t

fig.8

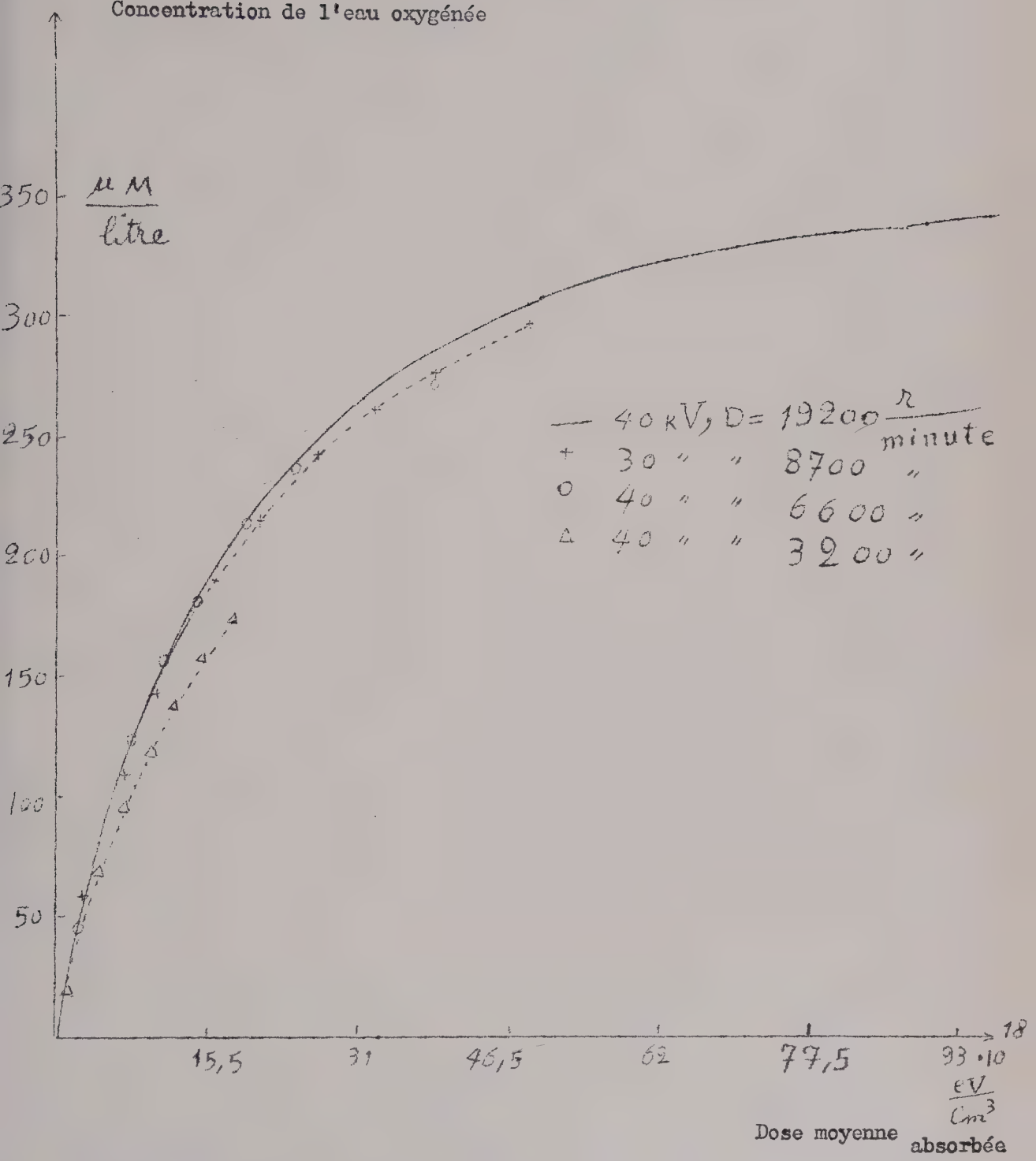

Concentration de l'eau oxygénée
350
μM / litre
300
250
200
150
100
50
— 40 kV, D = 19200 r/minute
+ 30 " " 8700 "
o 40 " " 6600 "
△ 40 " " 3200 "
15,5
31
46,5
62
77,5
93 · 10^18
eV/cm³
Dose moyenne absorbée

fig.9

Nous avons recommencé les expériences ci-dessus avec une tension de 30 kV sur le tube à rayons X; cela change la longueur d'onde effective du rayonnement qui passe de 1,415 Å à 1,46 Å pour l'eau et avec les hypothèses que nous avons faites (Chapitre I, paragraphe 5). Les résultats obtenus ont été reportés sur les figures 8 et 9. On voit que le résultat obtenu est en accord avec celui de M. Lefort (32b) qui a trouvé un rendement initial indépendant de la longueur d'onde dans le domaine de 0,2 à 0,9 Å. On sait que le rendement radiochimique (58) et (59) et l'efficacité biologique des rayonnements (45b) dépendent de l'ionisation spécifique (ou densité spécifique d'ionisation).

L'ionisation spécifique est le nombre de paires d'ions par unité de longueur (un micron) de trajectoire (1a). On devrait donc trouver une différence de rendement radiochimique pour les différentes longueurs d'onde; mais pour cela il faudrait disposer d'une plus forte variation de longueur d'onde pour avoir des différences plus grandes de densité ionique spécifique (1a).

3 - <u>Détermination du rendement initial et forme de la courbe de rendement</u>

Nous venons de voir que le rendement initial est indépendant du débit et de la longueur d'onde. La détermination du rendement initial a une grande importance car elle permet d'appuyer ou d'infirmer les hypothèses faites sur les

processus radiochimiques au moment de l'interaction du rayonnement avec la solution. Cette détermination s'effectue de diverses façons :

1 - On peut déterminer le rendement initial en confondant sur un certain intervalle la courbe et sa tangente à l'origine : le rendement initial est alors tout simplement le rendement $G_{H_2O_2}$ pour une dose moyenne absorbée faible (60) (61).

2 - On peut déterminer le rendement initial en prenant la pente de la tangente à la courbe à l'origine. Cette pente de la tangente à l'origine peut s'obtenir soit graphiquement (62), soit en prenant pour la courbe une certaine équation vérifiée par les points expérimentaux dont on dispose, puis en calculant la valeur de la dérivée de cette équation à l'origine (63).

Nous avons déterminé le rendement initial en combinant les méthodes 1 et 2. Les formules les plus simples pour la courbe de formation de l'eau oxygénée sont de la forme :

$$y_1 = s\,(1 - e^{-K_1 t}) \qquad (a)$$

ou

$$y_2 = s\,(1 - e^{-K_2 d}) \qquad (b)$$

où y est la concentration de l'eau oxygénée formée, t, le temps d'irradiation, d la dose moyenne absorbée, s la concentration de saturation de l'eau oxygénée et k son coeffi-

cient de décomposition. Ainsi, pour calculer le rendement initial de formation de l'eau oxygénée, dans l'eau par des électrons de 1 MeV ou des rayons X de 200 keV et de 1,2 MeV M. Ebert et J.W. Boag (63) se sont servis de la formule (b). La validité de la formule (a) a été confirmée par A.M. Koulkès-Pujo (64). (b) se déduit d'ailleurs de (a) en posant $K_1 = K_2 D$ où D est le débit moyen absorbé. Nos résultats expérimentaux ne s'accordent pas avec cette formule, où s et k_1 seraient des constantes. Nous avons alors déterminé s et k_1 en prenant deux points A et B sur la courbe expérimentale, d'abcisses $t = \theta$ et $t = 2\theta$ respectivement. On a :

$$y_A = s\,(1 - e^{-K_1\theta})$$

$$y_B = s\,(1 - e^{-2K_1\theta})$$

d'où

$$s = \frac{y_A^2}{2y_A - y_B}$$

et

$$K_1\theta = \text{Log}\ \frac{y_A}{y_B - y_A}$$

A et B ayant été choisis, il leur correspond une courbe (a) qui ne coïncide pas avec la courbe expérimentale, comme le montre la figure 10. Mais s et K_1 deviennent des fonctions de θ : s est une fonction croissante et K_1 une fonction décroissante; on représente dans le tableau 3, s, K_1 et $G_{H_2O_2}$ en fonction de θ, d'après les concentrations portées en or-

TABLEAU 3

θ (heure)	s ($\frac{\mu}{\text{litre}}$)	K_1 (heure^{-1})	$G_{H_2O_2}$
$2\frac{1}{2}$	336	0,376	1,115
$2\frac{3}{4}$	328	0,402	1,16
3	330,5	0,396	1,15
$3\frac{1}{4}$	331,5	0,382	1,12
$3\frac{1}{2}$	331	0,395	1,15
$3\frac{3}{4}$	333	0,386	1,13
4	336	0,379	1,12
$4\frac{1}{4}$	339	0,374	1,115
$4\frac{1}{2}$	338	0,365	1,088
$4\frac{3}{4}$	341	0,363	1,09
5	342	0,358	1,08

données sur la courbe (a) de la figure 8. A partir du tableau 3, on peut tracer la courbe de la figure 11 où on a représenté la variation de $G_{H_2O_2}$ en fonction de θ. Le rendement initial est la valeur de $G_{H_2O_2}$ pour $\theta = 0$; on voit que la courbe obtenue est sensiblement une droite dont l'extrapola-

tion à l'origine donne $G_{H_2O_2} = 1,29 \frac{\text{Mol . vraies}}{100\ eV}$. Cette valeur de G correspond très bien à la pente de la tangente à l'origine de la courbe (a) de la figure 8.

Le tableau 4 et la courbe de la figure 12 montrent l'application de cette méthode de détermination de $G_{H_2O_2}$ initial à une courbe expérimentale donnée par M. Lefort (32). Nous voyons que $G_{H_2O_2} = 1,64$ par notre méthode au lieu de $G_{H_2O_2} = 2,30$ donné par Lefort.

En conclusion nous pouvons dire que :

1 - La formule exponentielle n'est valable qu'approximativement, et par suite elle ne peut pas nous donner le rendement initial.

2 - la détermination graphique du rendement initial est sujette à caution. Ainsi, H. Fricke donne un rendement initial égal à 2,2 dans l'eau pure en présence d'air (51), T. Alper, M. Ebert, L.H. Gray, M. Lefort, H.C. Sutton, et F.S. Dainton donnent un rendement de 2,28 indépendant du débit absorbé (61) et enfin, P. Bonét-Maury et M. Lefort donnent un rendement initial de 1,05 pour les rayons X de 14 KeV, variable avec le débit absorbé (65).

3 - Nous avons fait une détermination graphique de $G_{H_2O_2}$ initial à partir de la formule (a).

4 - le pH de l'eau que nous irradions à l'air est inférieur à 7 à cause du gaz carbonique dissous (63). Mais d'après H. Fricke (66) (51), P. Bonét-Maury et M. Lefort (67) (68), A.M. Koulkès-Pujo (69)(64), le rendement initial est

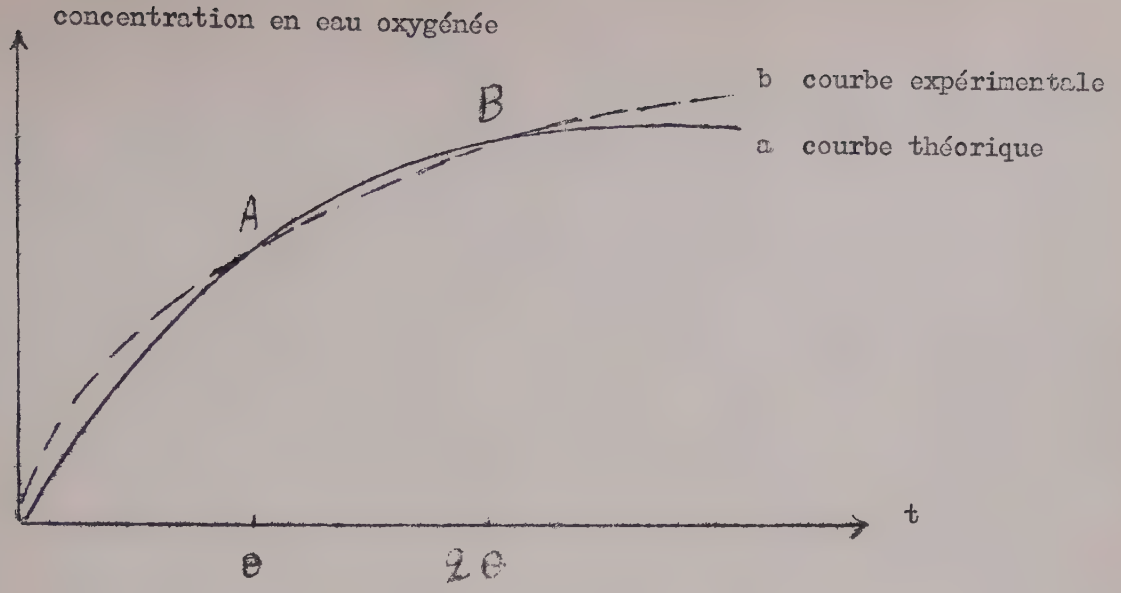
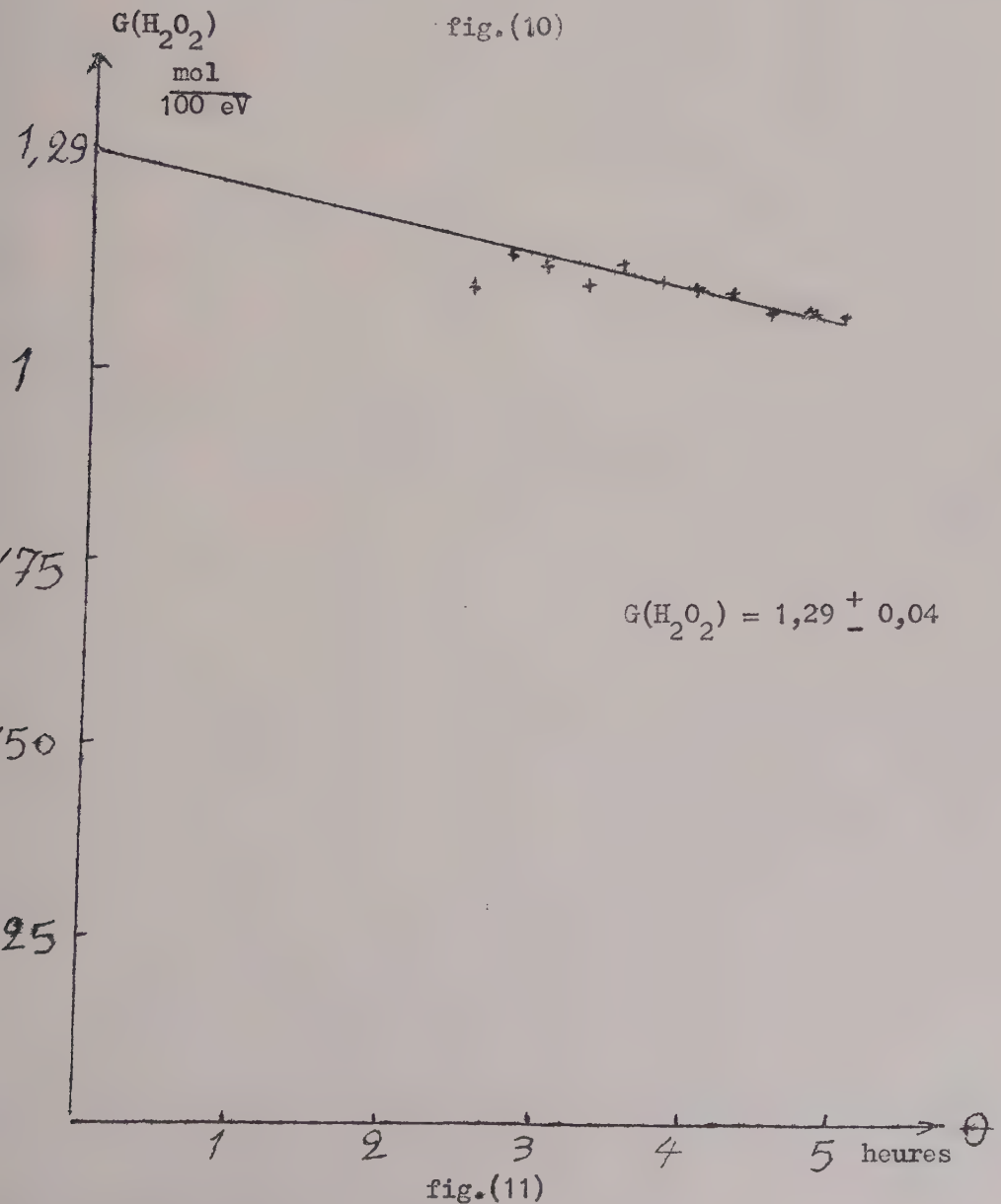


fig.(10)



$G(H_2O_2) = 1,29 \pm 0,04$

fig.(11)

indépendant du pH pour des valeurs comprises entre 4 et 3.

TABLEAU 4

Θ (eV/cm3)	s (mol/cm3)	K_2	$G_{H_2O_2}$
5.10^{18}	18.10^{16}	0,081	1,46
7,5 "	21,3 "	0,082	1,75
10 "	21,7 "	0,0616	1,34
12,5 "	25 "	0,0487	1,22
15 "	26,4 "	0,0451	1,19
17,5 "	29,6 "	0,037	1,095
20 "	28,2 "	0,036	1,015

Θ : Dose moyenne absorbée
s : concentration de saturation (nombre de molécules vraies/cm3).

4 - Détermination du rendement en eau oxygénée en fonction du débit pour un temps donné

On retrouve ici la même allure de courbe que dans le paragraphe précédent : la concentration tend vers un palier. Les résultats expérimentaux sont donnés sur les courbes des figures 13 et 14.

La courbe de la figure 13 montre que lorsque la tension appliquée au tube à rayons X (et par conséquent la

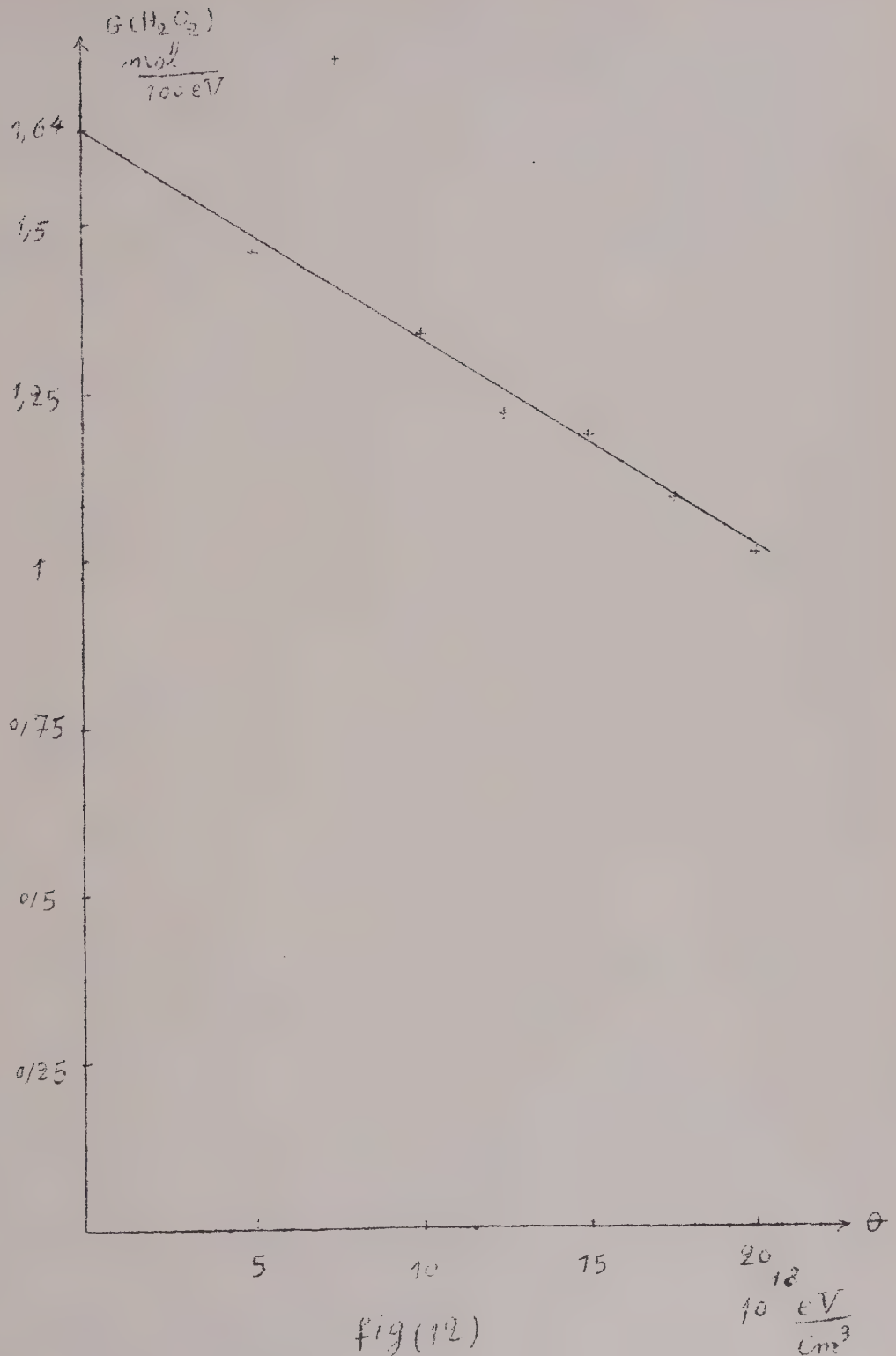


fig (12)

proportion relative de l'énergie du fond continue par rappo à l'énergie transportée par les longueurs d'onde des raies d'émission de l'anticathode) change, le rendement varie régulièrement, et la courbe a même allure que celle tracée en fonction du débit et avec la tension constante de 40 kV (figure 14).

De plus, quand le débit d'exposition augmente les courbes se rapprochent de plus en plus. Enfin, les deux poi marqués en étoile correspondent à un tube de 1cm3 et 8,3 mm de diamètre dont il sera question au chapitre III. On voit qu'ils se situent sensiblement sur la même courbe que pour le tube de 1 cm3 et 7,1 mm de diamètre. La courbe de la figure 14 montre d'autre part que pour une même dose intégrale absorbée et un même temps, le rendement de formation de l'eau oxygénée est plus élevé pour le tube de 7,1 mm que pour le tube de 5,9 mm.

5 - Influence de l'impureté de l'eau sur le rendement en eau oxygénée

Tous les auteurs sont d'accord pour reconnaître que les impuretés agissant de façon considérable sur le rendement radiochimique d'oxydation de l'eau (14). La mesure de la conductibilité d'une eau donnée peut nous renseigner sur la concentration en impureté électrolysables ; en général, les matières organiques ne sont pas électrolysables et la mesure de la conductibilité ne nous permet pas de les détec-

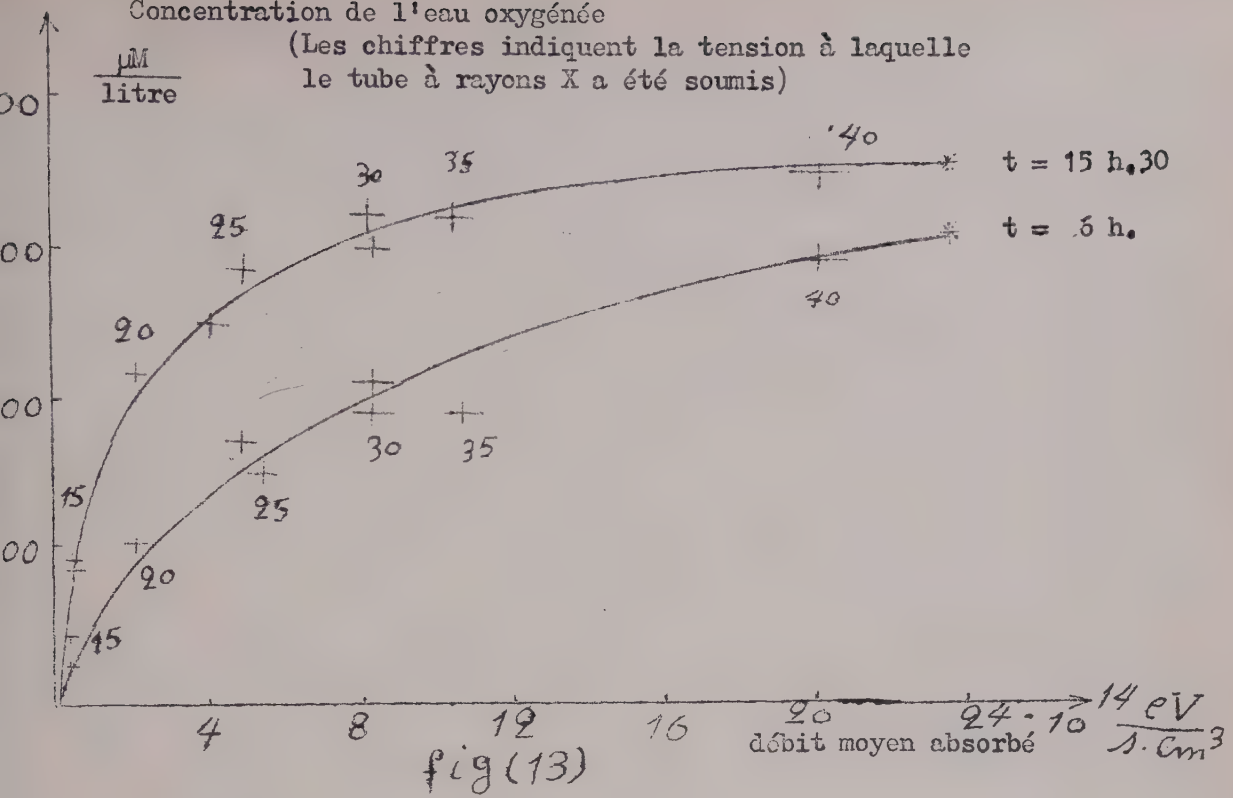

Concentration de l'eau oxygénée
(Les chiffres indiquent la tension à laquelle le tube à rayons X a été soumis)
µM / litre
t = 15 h.30
t = 6 h.
15
20
25
30
35
40
4
8
12
16
20
24 · 10^14 eV / s. cm³
débit moyen absorbé

fig (13)

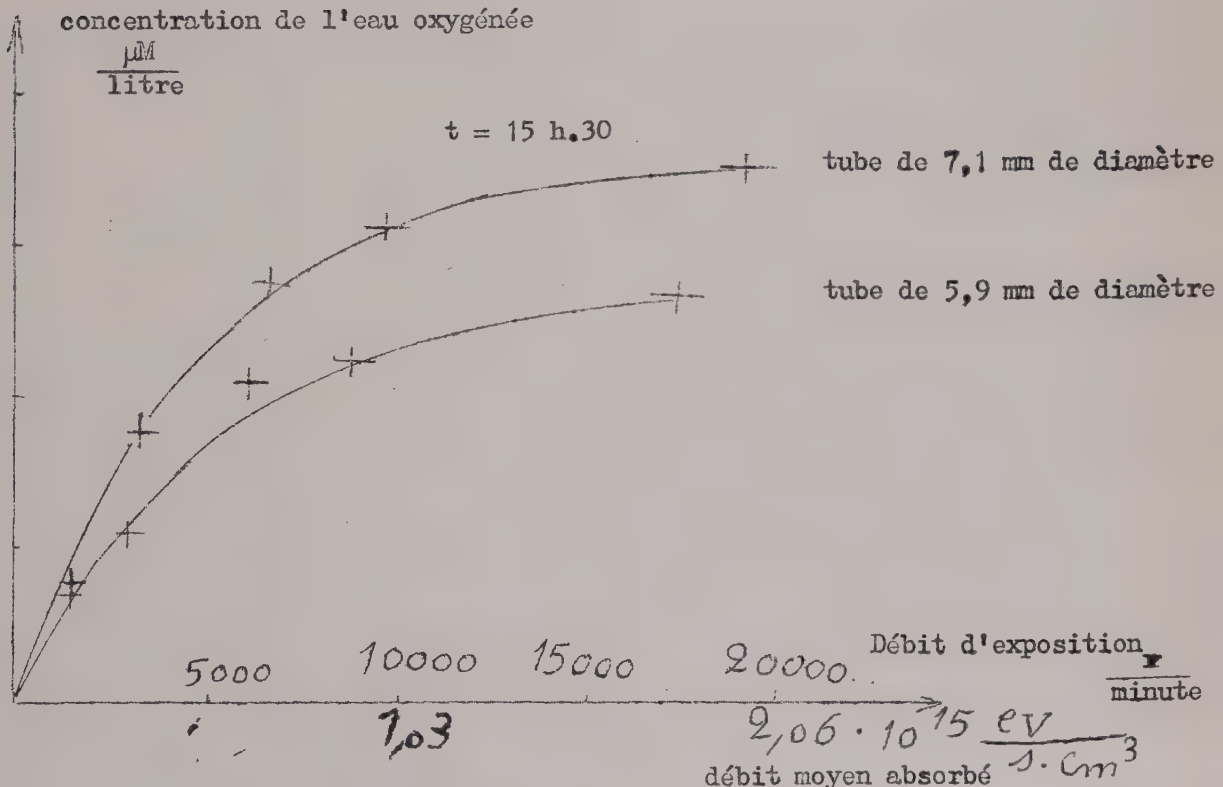

concentration de l'eau oxygénée
µM / litre
t = 15 h.30
tube de 7,1 mm de diamètre
tube de 5,9 mm de diamètre
5000
10000
15000
20000
Débit d'exposition r / minute
1,03
2,06 · 10^15 eV / s. cm³
débit moyen absorbé

fig.14

ter. Nous avons observé que, non seulement les échantillons d'eau qui sont préparés de manière différente donnent des rendements différents (70) mais que même sur un même échantillon d'eau on peut aussi avoir des résultats non reproductibles. Chaque série d'expériences (pour tracer une courbe par exemple) était effectuée avec le même échantillon d'eau cela n'empêche évidemment pas la présence d'une impureté accidentelle dont le rôle ne peut pas être prévu ; nous verron ultérieurement (Chapitre IV) que les impuretés agissent directement sur le rendement de décomposition de l'eau oxygéné soit comme catalyseur de décomposition, soit comme stabilisant. Pour contrôler un échantillon donné nous avons adopté le critère suivant : on expose 1 cm3 de cet échantillon pendant six heures aux rayons X et on compare le rendement en eau oxygénée formée à ceux déjà trouvés.

Le vieillissement de l'eau se traduit en général par une augmentation de la conductibilité. Les courbes de la figure 15 nous donnent deux exemples correspondant à deux tubes différents remplis avec une eau fraîchement distillée ($x = 1{,}05.10^{-6}$ mho/cm) d'une part, et avec une "eau vieille" (distillée 10 jours plus tôt) ($x = 1{,}4\ 10^{-6}$ mho/cm).

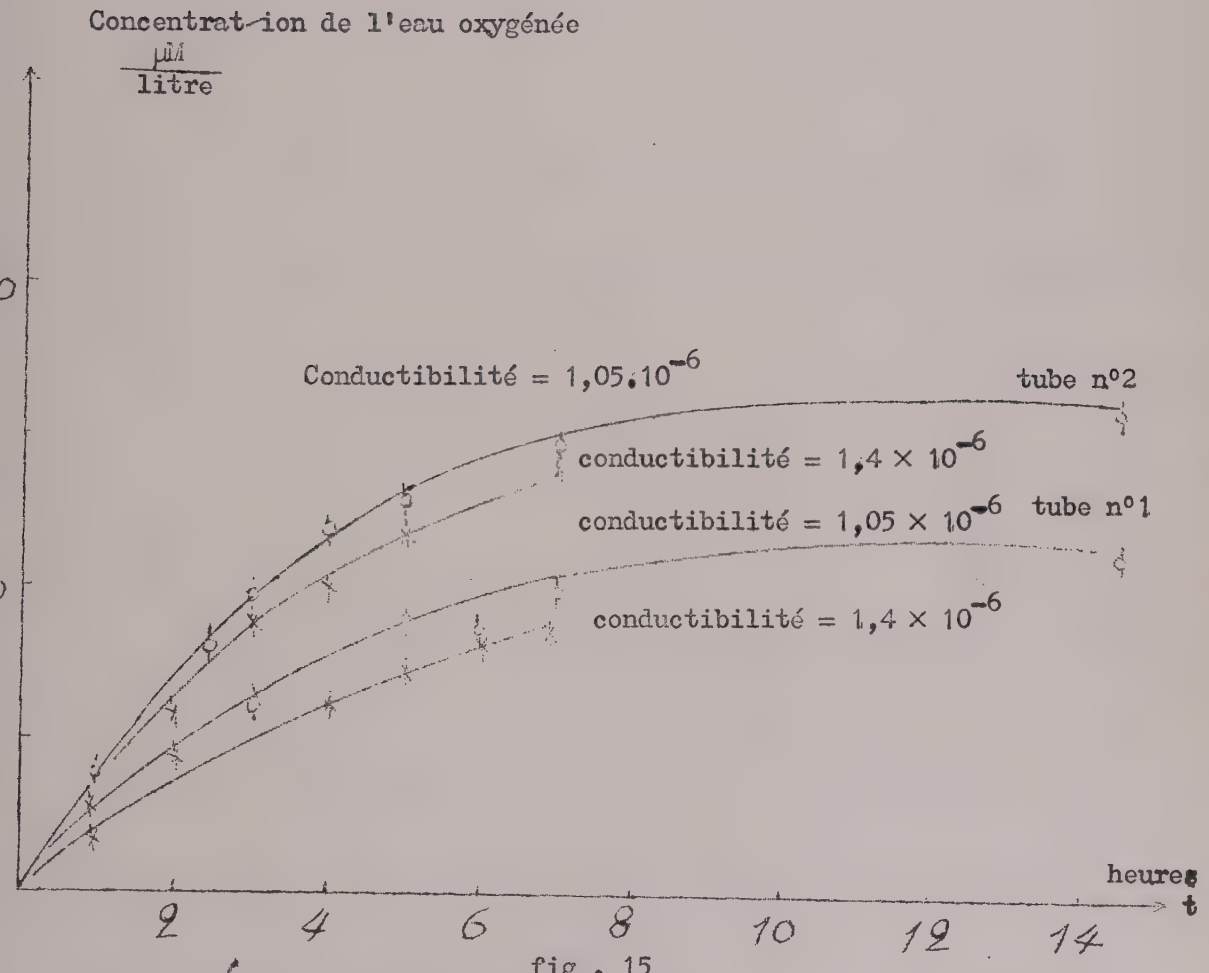

Concentration de l'eau oxygénée
µM
litre
Conductibilité = 1,05.10-6
tube n°2
conductibilité = 1,4 × 10-6
conductibilité = 1,05 × 10-6
tube n°1
conductibilité = 1,4 × 10-6
heures
t
2
4
6
8
10
12
14

fig . 15

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA GEOMETRIE DU RECIPIENT SUR LE RENDEMENT MOYEN DE FORMATION DE L'EAU OXYGENEE

En radiochimie des gaz la géométrie du récipient a diverses influences sur le rendement (5a) (5b). En phase liquide, et lorsqu'il s'agit d'une source interne de rayonnements de longs parcours, la géométrie du récipient intervient dans le calcul de la correction à apporter sur la quantité d'énergie absorbée (7[1]). Il semble qu'en radiochimie de l'eau on ne se soit pas préoccupé de l'influence de la géométrie du récipient alors que ce facteur, comme nous l'allons voir, peut avoir une certaine importance.

1 - Influence du diamètre des tubes

Cette étude a été faite sur des tubes de 1 cm3 de contenance mais de géométrie différente. Le tableau 5 donne les caractéristiques des tubes utilisés et les résultats expérimentaux ont été portés sur les courbes de la figure 16 et 17. On voit sur les courbes de la figure 17 que la concentration à dose égale est plus faible dans les tubes de diamètre plus faible. En réalité, la concentration de l'eau oxygénée formée dans les tubes de plus faible diamètre est en retard, mais elle doit arriver au même palier, bien que ce résultat n'ait pu être vérifié. Nous reviendrons un peu plus loin sur les raisons qui peuvent être invoquées pour expliquer ce retard.

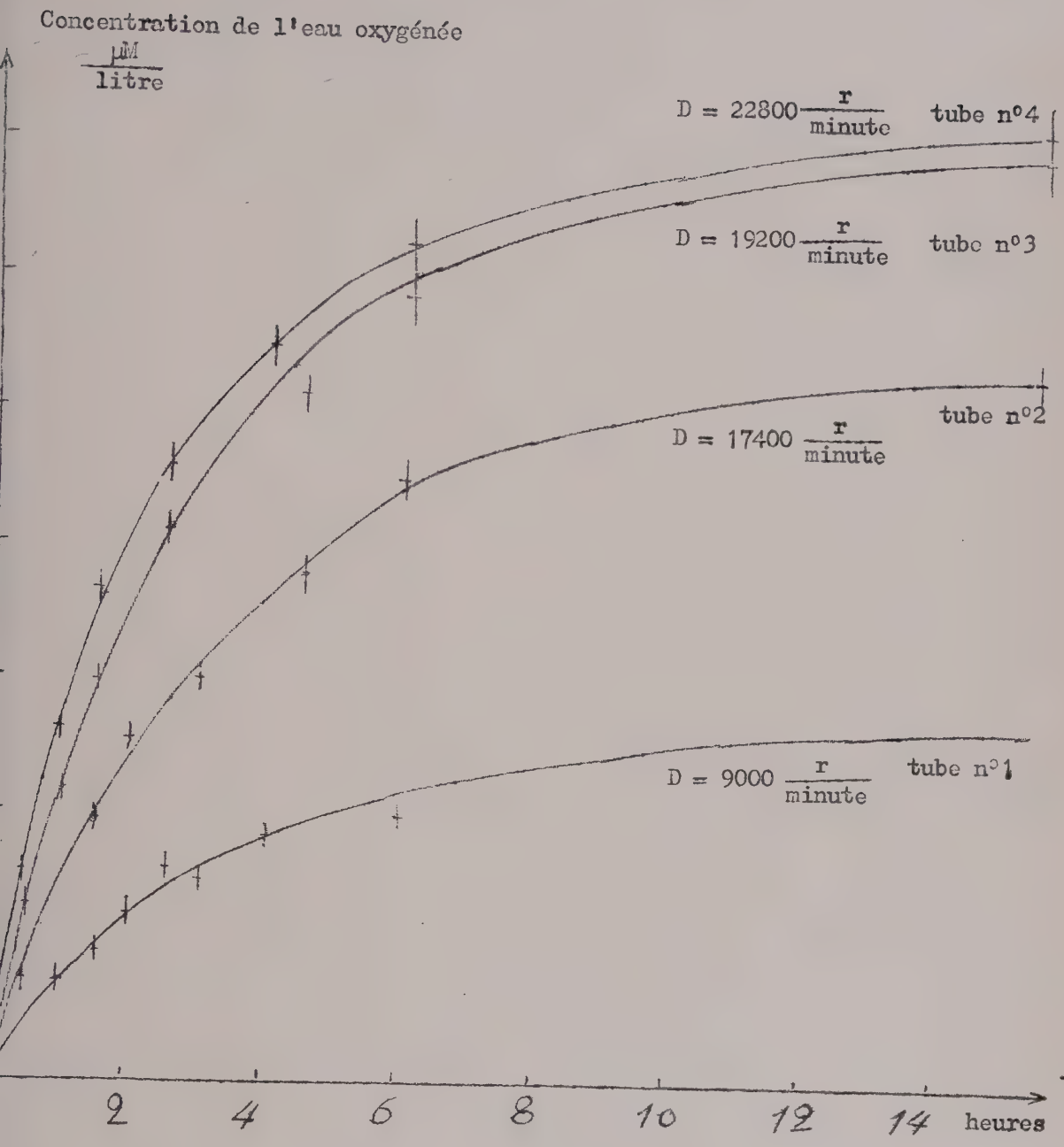

Concentration de l'eau oxygénée
µM / litre
D = 22800 r/minute
tube n°4
D = 19200 r/minute
tube n°3
tube n°2
D = 17400 r/minute
D = 9000 r/minute
tube n°1
t
2
4
6
8
10
12
14
heures

fig.16

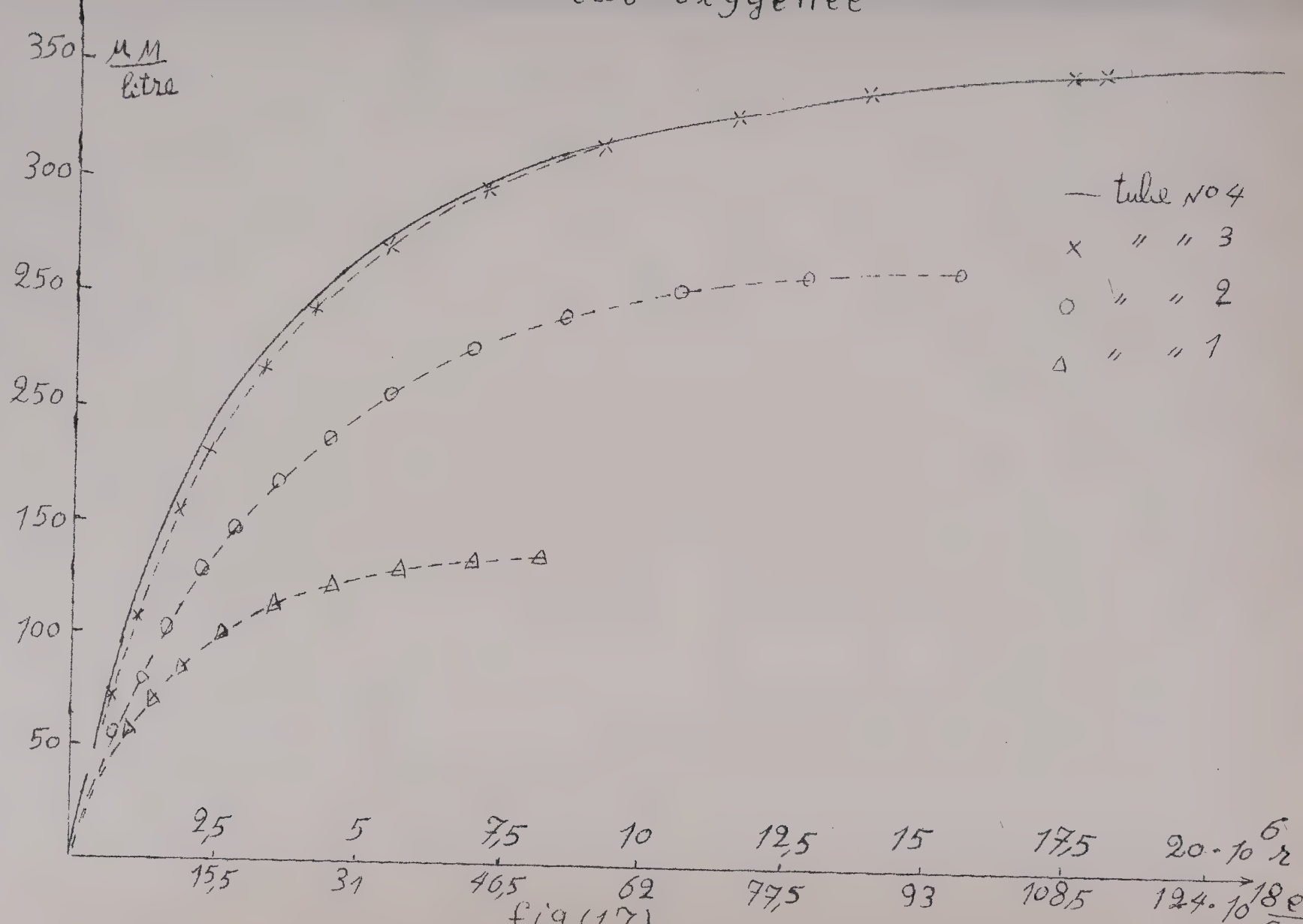

µM/litre
350
300
250
250
150
100
50
— tube N°4
× " " 3
○ " " 2
△ " " 1
2,5
5
7,5
10
12,5
15
17,5
20·10⁶
15,5
31
46,5
62
77,5
93
108,5
124·10
18
cm

fig (17)

TABLEAU 5

nº du tube	Diamètre intérieur	longueur	Débit d'exposition
1	4,3 mm	68 mm	9.000 $\frac{r}{minute}$
2	5,9	36	17.400
3	7,1	26	19.200
4	8,3	20	22.800

Supposons que les tubes nº 1 et nº 2 par exemple soient soumis à un même débit d'exposition cela signifie que l'intensité optique I_1 du rayonnement sur le tube nº 1 est liée à celle I_2 sur le tube nº 2 par la relation : $S_1 I_1 = S_2 I_2$, et puisque $S_2 > S_1$, $I_2 < I_1$. On peut considérer le tube nº 2 comme formé de $\frac{S_2}{S_1}$ tubes analogues au tube nº 1, mais ayant une longueur $L_2 = \frac{S_1}{S_2} L_1$ (les tubes nº 1 et 2 ont en effet même contenance). Soit alors pour un temps donné, Q_2 la quantité d'eau oxygénée formée dans un des $\frac{S_2}{S_1}$ tubes composant le tube nº 2, et Q_1 la quantité d'eau oxygénée formée dans le tube nº 1. Alors $I_2 < I_1$ entraîne

$$Q_2 < Q_1 \qquad (a)$$

Mais on voit sur les courbes de la figure 13 que pour un

tube, soumis à 2 intensités I et I' telles que $I < I'$ pendant le même temps, les quantités Q et Q' d'eau oxygénée formée sont telles que :

$$Q' < \frac{I'}{I} Q \qquad (b)$$

et cela dans tous les cas. Dans le cas que nous étudions ici, on peut considérer que le tube nº 1 et l'un des $\frac{S_2}{S_1}$ tubes constituant le tube nº 2 sont un seul et même tube soumis à deux intensités, $I_1 = \frac{S_2}{S_1} I_2 > I_2$, les quantités d'eau oxygénée produites dans ces deux tubes étant Q_1 et Q_2 respectivement. L'inégalité (b) se traduit alors par

$$Q_1 < \frac{I_1}{I_2} Q_2 \text{ soit } Q_1 < \frac{S_2}{S_1} Q_2 \qquad (c)$$

On peut passer des quantités Q_1 et Q_2 aux concentrations C_1 et C_2 en volume, en écrivant les relations qui lient ces quantités :

$$C_1 = \frac{Q_1}{S_1 L_1} \qquad C_2 = \frac{Q_2}{S_1 L_2} \qquad (d)$$

d'où la double inégalité

$$C_1 < C_2 < \frac{S_2}{S_1} C_1 \qquad (e)$$

La première inégalité nous donne le résultat suivant : la concentration la plus élevée s'obtient dans le tube où l'intensité optique du rayonnement est la plus faible, les deux tubes ayant le même volume ; le rendement

est donc aussi plus élevé (en effet, rendement = concentration/dose moyenne absorbée ; les doses moyennes absorbées sont ici égales à temps d'irradiation égaux).

Cette première inégalité de (e) entraîne une autre conséquence. Supposons que les courbes de la figure 13 tendent vers une droite passant par l'origine pour $t = t_1$. Sur cette droite, l'inégalité (b) devient une égalité, de même que (c) et la première inégalité de (e) qui sont tirées de (b). Cela veut dire alors que deux tubes irradiés pendant un temps t_1 avec des débits d'exposition égaux auront des concentrations et donc des rendements égaux.

Si $t_1 = 0$ ces rendement deviennent les rendements initiaux et la droite devient l'axe des abcisses, et on a ainsi une condition nécessaire et suffisante pour que les rendements initiaux de plusieurs tubes soient égaux : il faut que pour une même dose moyenne absorbée, on ait dans les deux tubes des concentrations égales ; on se trouve alors dans le domaine où la courbe de la figure 13 est une droite voisine de l'axe des abcisses, et passant par l'origine. C'est bien ce que nous trouvons ici puisque dans la limite de la précision de nos expériences et en employant la méthode de détermination du rendement initial déjà décrite (Chapitre II paragraphe 3) nous avons eu le même rendement initial pour les quatre tubes.

2 - Effet de surface

La surface libre de l'eau dans les tubes n'est pas plane : elle a la forme indiquée sur la figure (18 a). Pour étudier l'effet de la surface de l'eau, nous avons pris deux tubes de même diamètre, l'un de 1,1 cm3, l'autre de 1,75 cm3 de contenance, et on a versé 1,1 cm3 d'eau dans chaque tube. Le deuxième tube n'était pas rempli et la surface de l'eau augmentait en prenant la forme de la figure (18b). Le tableau 6 contient les résultats de ces expériances.

On voit qu'apparamment le rendement a diminué pour les surfaces plus grandes : mais il faut tenir compte du fait que la surface de l'eau de la figure (18b) est plus éloignée de la fenêtre que dans le cas de la figure (18a). On peut admettre que la distance est augmentée d'une quantité h_1. On voit alors sur la figure (19) que :

$$OC = h = O_1C_1 = h_1$$

Cette évaluation approximative de la distance aurait pu nous permettre de calculer la correction à faire sur l'énergie absorbée, correction pour la divergence de la source (l'intensité décroit comme l'inverse du carré de la distance), correction dûe à l'absorption de l'air plus ou moins humide à la surface de l'eau.

Pour tenir compte de la variation de la distance dans les deux cas de la figure (18) nous avons préféré une correction expérimentale. Nous avons évalué la distance h de la figure (19) en prenant $h = AA'/2$. Pour nos expérien-

ces cette distance était d'environ 1 cm. Nous avons donc irradié le tube de 1,1 cm3 mais en le disposant à 7 et à 10 mm plus loin de la fenêtre du tube à rayons X que dans le cas des expériences du tableau 6. Les résultats sont donnés dans le tableau 7.

La comparaison des tableaux 6 et 7 montre alors que dans le cas où la surface est plus grande le rendement en eau oxygénée est plus grand : ce résultat est conforme à ceux des paragraphes 1 Chapitre III et 2 Chapitre II, en effet, cette observation est dûe à deux raisons, d'abord la dose absorbée en surface est plus faible et ensuite l'augmentation de la surface est analogue à l'augmentation du diamètre d'un tube, dans le cas de la figure 18 b.

TABLEAU 6

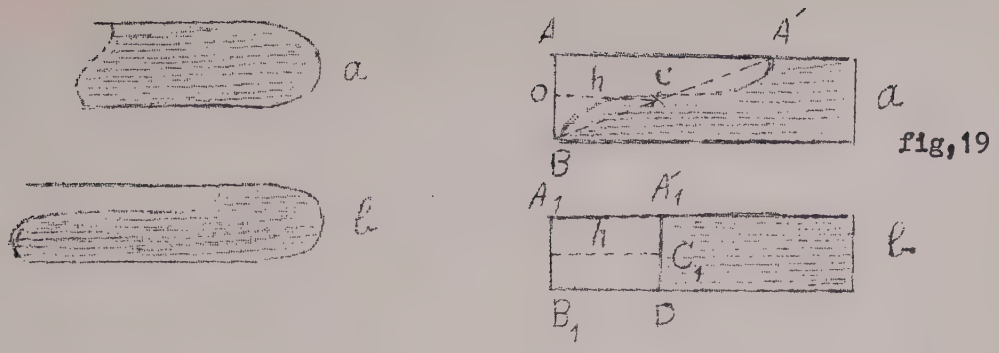
Durée d'irradiation (heure)	3	3	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$
Diamètre du tube (mm)	7,1	7,1	8,3	8,3
Contenance (cm3)	1,1	1,75	1,1	1,75
Volume d'eau (cm3)	1,1	1,1	1,1	1,1
Concentration de l'eau oxygénée formée (μM /litre)	135	115	107,5	77,5

TABLEAU 7

Durée d'irradiation (heure)	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	3	3
Distance de l'eau à la fenêtre du tube à rayons X (mm)	2	10+2	2	7+2
Diamètre du tube (mm)	7,1	7,1	7,1	7,1
Concentration de l'eau oxygénée (µM /litre)	90	75	150	120

3 - Influence de la longueur du tube

Nous avons pris deux tubes, que nous appellerons tube nº 5 et tube nº 6, ayant 23 et 69 mm. de longueur respectivement, de diamètres 6,9 et 7,1 mm. (donc de sections sensiblement égales) et de contenances 0,87 et 2,75 cm3 respectivement. Les débits d'exposition étaient alors de 18.700 roentgens/minute et de 19.200 roentgens/minute respectivement, de façon que les intensités optiques à la surface de l'eau sur les deux tubes soient égales. Les figures 20 et 21 résument les résultats. On voit que pour le tube le plus long le rendement moyen de formation et la concentration de l'eau oxygénée sont plus faibles. Si on compare les résultats obtenus ici avec le tube nº 6, et les résultats reportés sur la figure pour le tube nº 1, on voit qu'à dose égale, le rendement de formation de l'eau oxygénée est plus faible pour le tube nº 1, alors que ces deux tubes ont sensiblement la même



fig,19

Concentration de l'eau oxygénée

$\frac{\mu M}{\text{litre}}$

tube n°5

$D = 18700 \frac{r}{\text{minute}}$

tube n°6

$D = 19200 \frac{r}{\text{minute}}$

2 4 6 8 10 12 14 heures t

fig.20

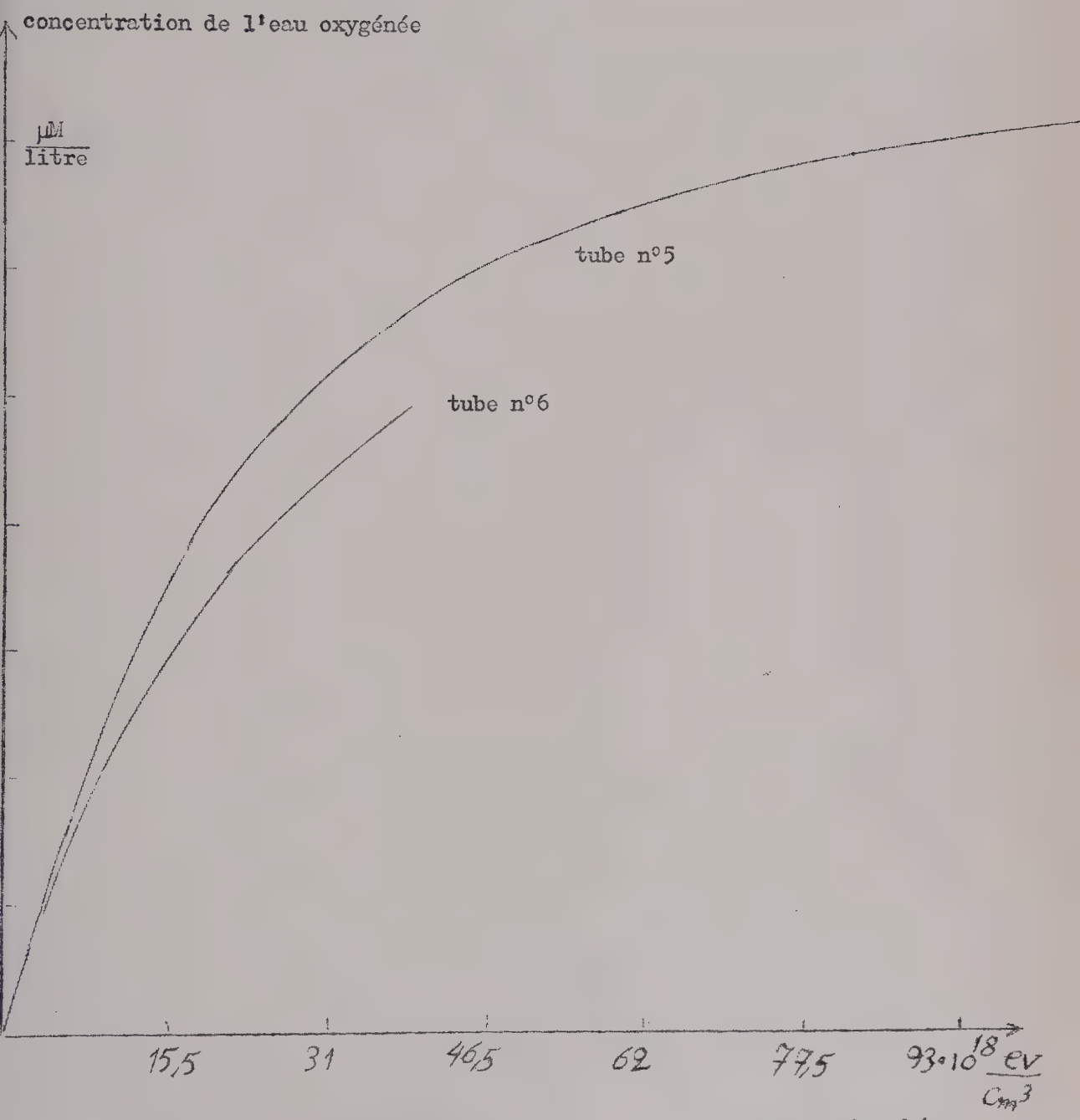


fig.21 Dose moyenne absorbée

longueur. L'explication de ce phénomène est plus difficile et nous y reviendrons plus loin (effet de paroi).

On peut définir, dans tous les tubes que nous avons utilisés, deux parties :

1 - La partie active comprise entre la surface libre du liquide et une distance de 2,5 à 4,7 mm de cette surface libre. En effet, au moyen de la formule (I), paragraphe 5, Chapitre I, on voit avec $\mu = 9{,}98\ cm^{-1}$ pour l'eau, qu'une couche de 4,7 mm d'épaisseur absorbe 99% de l'énergie transportée par la longueur d'onde de 1,54 Å (Cu Kα). C'est dans cette couche que s'effectue la quasi-totalité des réactions radiochimiques : il en résulte que l'eau oxygénée est plus concentrée à la surface même de l'eau.

2 - la partie inactive, où il n'y a plus de rayonnement pour ainsi dire comprend le reste du tube. Nous verrons dans l'étude sur les solutions d'eau oxygénée ce qu'il faut penser de l' "inactivité" de cette partie.

Nous avons essayé ensuite de tirer d'autres résultats de la figure 17, paragraphe 1, ci-dessus. On a tracé une courbe (figure 22) donnant en fonction du carré du diamètre du tube le rendement en eau oxygénée dans les tubes nos 1 à 4 pour une dose d'exposition de 8.10^{6} roentgens (les points correspondants sont tirés du tracé de la courbe de la figure 17). On voit que le rendement tend vers un palier pour les tubes nos 3 et 4 dont la surface est grande et la longueur plus courte. Présentés de cette façon les résultats obtenus alors, montrent que la diminution du diamètre

du tube ou de la surface libre de l'eau, ou l'augmentation de la longueur du tube-récipient, agissent tous dans le sens d'une diminution du rendement en eau oxygénée, à dose moyenne absorbée égale. On peut aussi dire que pour un diamètre inférieur à 7 mm, la concentration de l'eau oxygénée formée pour une dose donnée est proportionnelle à la surface (carré du rayon), c'est-à-dire proportionnelle au débit d'exposition.

Nous verrons plus loin qu'avec un tube de 101 mm de long, 7,1 mm de diamètre et 4 cm3 de contenance (voir tube nº 10 chapitre IV paragraphe 6) pour un débit d'exposition de 19.200 roentgens/minute et un temps d'irradiation de 15 heures 30, la concentration d'eau oxygénée est de 100 micromolécules par litre. Le tableau 8 permet la comparaison des concentrations moyennes et des quantités totales d'eau oxygénée dans les 3 tubes n^{os} 3, 6 et 10. On voit que si la concentration moyenne varie régulièrement en fonction de la dose moyenne absorbée, la quantité totale d'eau oxygénée n'est pas constante alors que les expériences furent faites à dose intégrale absorbée constante (il en est donc de même pour le rendement moyen).

Toutes ces expériences montrent bien que l'effet de longueur est très compliqué : nous avons parlé de partie active et de partie inactive, mais nous n'avons pas tenu compte de leur interaction et, par exemple, de la diffusion de l'eau oxygénée de la partie active sur la partie inactive. Avec les concentration d'eau oxygénée que nous avons, cette diffusion ne doit pas être très importante; mais la production de bulles gazeuses dans

TABLEAU 8

nº	l	2r	V	D	Dm	Q	C
3	26	7,1	1	19.200	20×10^{14}	$11,9.10^{-6}$	350
6	70	7,1	2,75	19.200	$9,3.10^{14}$	$23,4.10^{-6}$	250
10	102	7,1	4	19.200	5.10^{14}	$13,6.10^{-6}$	100

nº : Numéro du tube

l : longueur du tube (mm)

2r : Diamètre intérieur du tube (mm)

V : contenance du tube (cm3)

D : Débit d'exposition (r/minute)

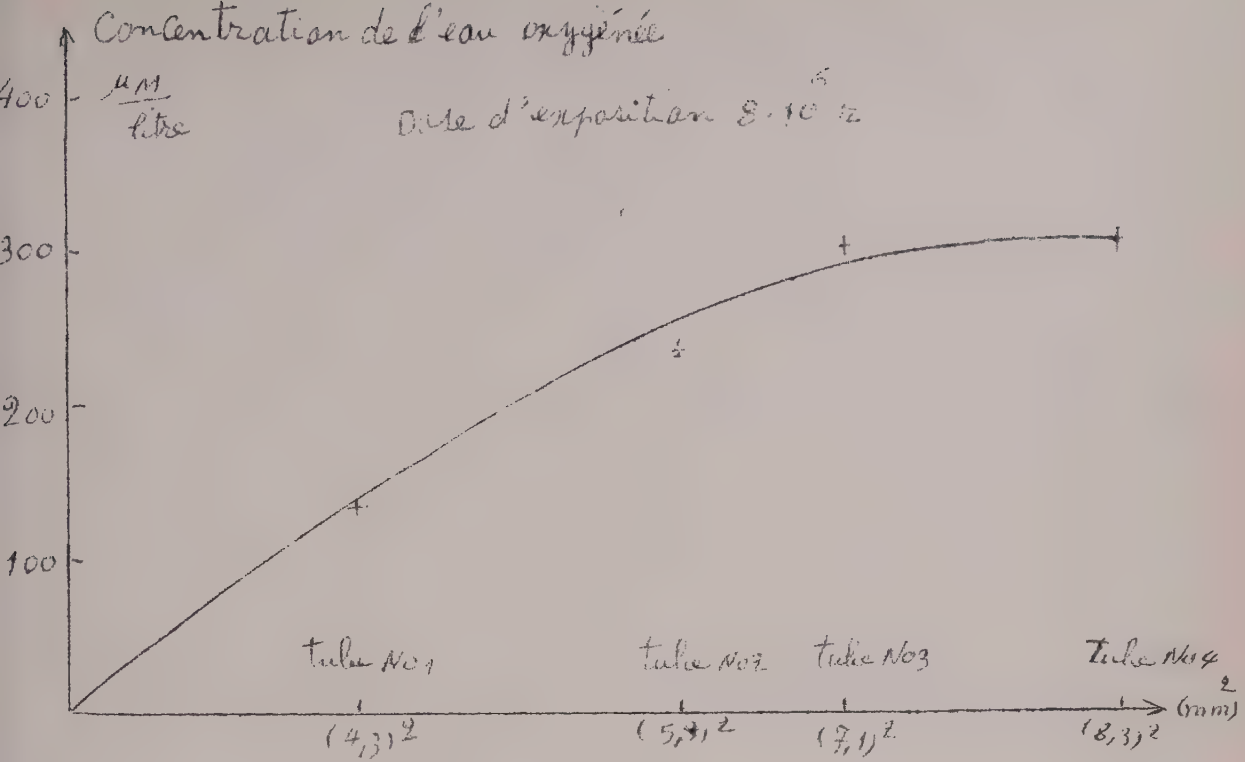
D_m : Débit moyen absorbé (ev/s.cm3)

Q : Quantité de l'eau oxygénée formée (gramme)

C : concentration de l'eau oxygénée formée (micromolécule/~~cm3~~ ℓ)

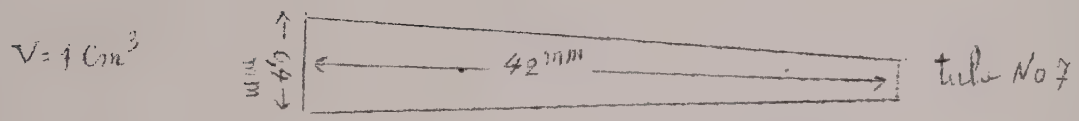
l'eau irradiée et le cheminement de ces bulles dans l'eau du tube (tout au moins pour les bulles qui ne sortent pas tout de suite de la solution) provoque une agitation mécanique favorisant la diffusion de l'eau oxygénée, donc sa formation ultérieure dans la partie active partiellement renouvelée par l'agitation.

Nous avons songé aussi, pour expliquer cet effet de longueur des tubes, à un effet des parois (effet chimique ou mécanique) et c'est pour essayer de le mettre en évidence que nous avons imaginé les expériences suivantes sur les tubes nos 7 et 8. La figure 23 donne la forme particulière et les cotes de ces tubes. Les courbes des figures 24 et 25 donnent les résultats expérimentaux. La figure 25 montre que dans le tube nº 8 le rendement moyen est en retard par rapport à celui du tube nº 7, et cet effet est conforme à celui du paragraphe 1 ci-dessus sur l'influence du diamètre des tubes sur le rendement. Il faut noter aussi que la forme troncônique du tube nº 7 empêche une évaluation correcte de la dose absorbée. Les calculs faits suivant la même méthode que ceux sur la correction de l'énergie (chapitre I paragraphe 6) sont inextricables : une évaluation sommaire de l'énergie absorbée montre que cette énergie est environ les 75% de celle qui arrive à la surface du tube, de sorte que la courbe correspondant au tube nº 7 sur la figure 25 devrait avoir ses ordonnées multipliées par un facteur supérieur à 1. En revanche ces expériences ne peuvent pas mettre en évidence



carré du diamètre des récipients

fig (22)



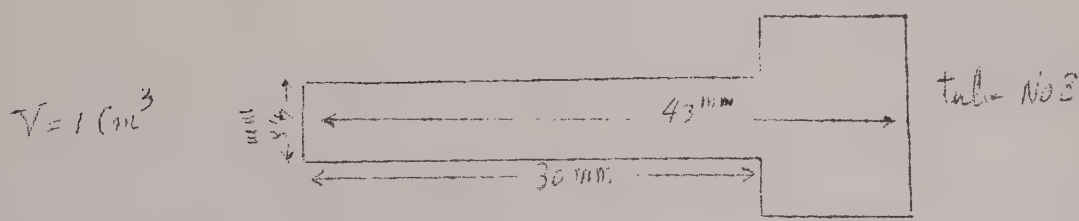


fig (23)

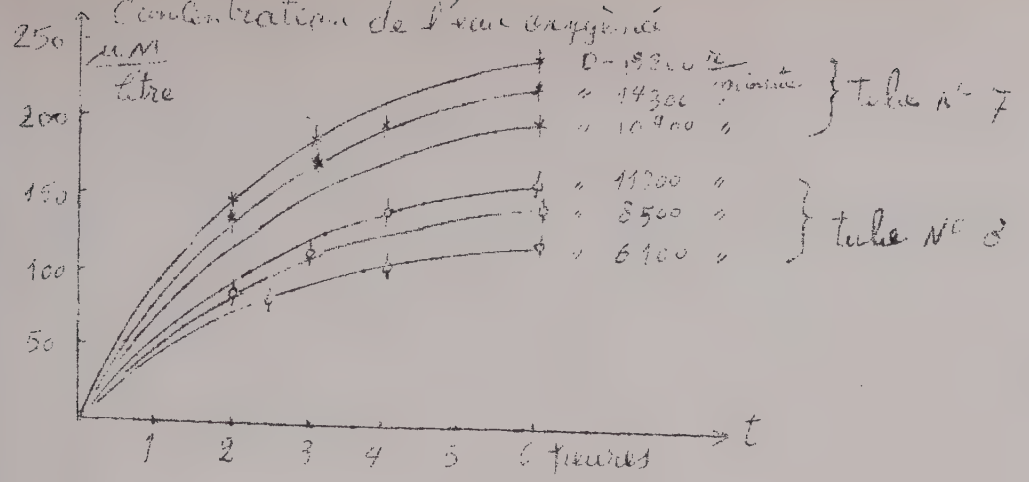

Concentration de l'eau oxygénée
mM/litre
250
200
150
100
50
D = 19200 l/minute
" 14300 "
" 10900 "
" 11300 "
" 8500 "
" 6100 "
tube n° 7
tube N° 8
1
2
3
4
5
6 heures
t

fig (24)

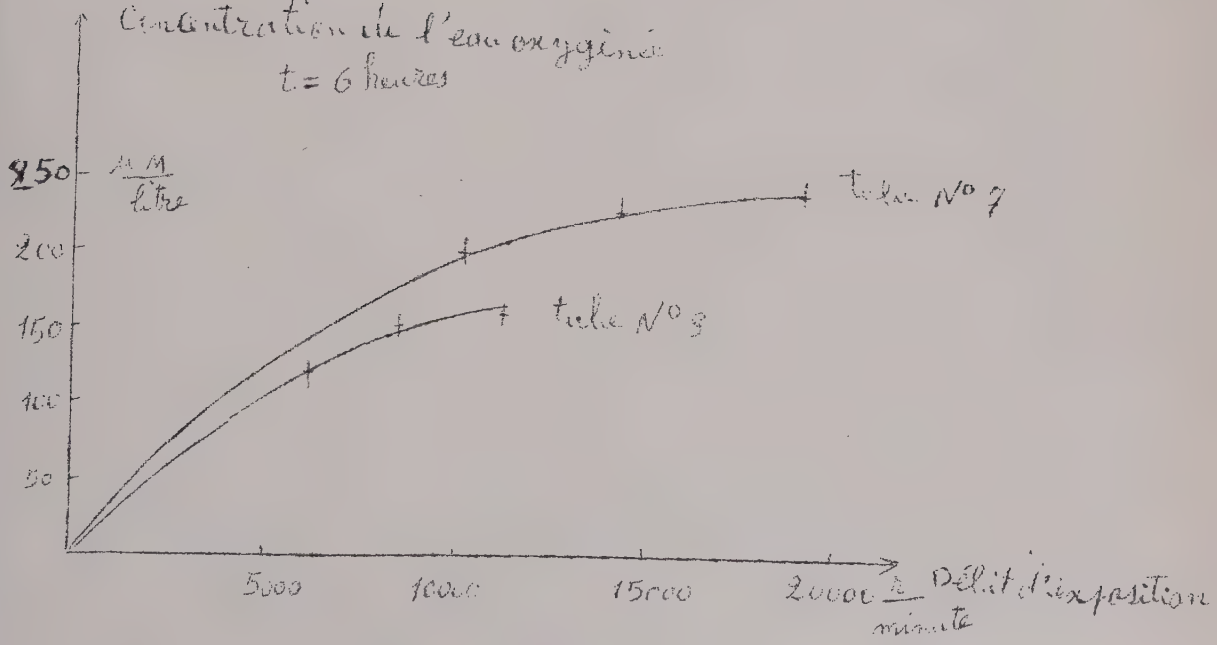

Concentration de l'eau oxygénée
t = 6 heures
250
mM/litre
200
150
100
50
tube N° 7
tube N° 8
5000
10000
15000
20000 l/minute
Débit d'exposition

fig (25)

l'effet de paroi (ce qui ne prouve pas qu'il n'existe pas). En effet l'effet de paroi est accompagné de l'effet de surface et il est difficile de les séparer. D'autre part pour une même dose absorbée et un même diamètre, on voit d'après les courbes des figures 22 et 25 qu'un tube de 4,8 mm et 1cm3 de contenance donne le même rendement que le tube nº 8. Cela veut dire que la partie de ces tubes située au delà de 30 mm est vraiment une partie "inactive".

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT DES SOLUTIONS D'EAU OXYGENEE IRRADIEES AUXRAYONS X

On a vu que l'erreur expérimentale de détermination de l'eau oxygénée formée par irradiation avait plusieurs causes, et que parmi celles-ci le rôle des impuretés était considérable (voir chapitre II paragraphe 5). Nous avons aussi discuté du rôle des impuretés dans la décomposition "spontanée" des solutions d'eau oxygénée (chapitre I paragraphe 2) : en général les impuretés agissent comme des catalyseurs de décomposition de l'eau oxygénée, aussi bien sous radiations qu'en dehors des radiations. Ce n'est pourtant pas une règle générale : deux fois, nous avons observé que des solutions d'eau oxygénée étaient plus stables sous radiation (la décomposition spontanée était plus rapide). On peut dire dans ce cas que les impuretés agissaient comme catalyseur de décomposition en dehors de radiations mais agissaient comme stabilisateur sous radiation. La possibilité de telles réactions entraînerait que le mécanisme réactionnel de décomposition spontanée (dans le cas où le rôle des impuretés serait vraiment un rôle catalytique) ne serait pas le même que celui de décomposition sous radiation. La présence de ces impuretés entraîne aussi une irreproductibilité des décompositions "spontanées" d'eau oxygénée. En conclusion, l'erreur expérimentale dans l'étude des solutions d'eau oxygénée était d'au moins 10% et pouvait atteindre 15%, à condition encore de ne pas tenir compte des expériences où les témoins d'eau oxygénée n'étaient pas stables.

1 - Relation entre concentration de saturation et longueur du tube

Dans le chapitre III paragraphe 1, nous avons parlé d'un "retard de concentration" quand le diamètre du tube est plus faible. Si on se reporte aux courbes 16 et 17, il semble que la concentration de saturation dans le tube nº 1 de diamètre plus faible soit beaucoup plus petite que dans le tube nº 2 de diamètre plus grand, etc... En fait s'il existe une concentration de saturation Cs, elle doit pouvoir être atteinte à partir de solutions d'eau oxygénée de concentration $c < \text{ou} > c_s$. Nous verrons en étudiant l'action des rayons X sur les solutions d'eau oxygénée que le "retard de concentration" est en fait un "retard de saturation" et que les saturations sont les mêmes dans certaines conditions.

Ainsi, quand on irradie une solution de H_2O_2 de concentration égale à celle de la saturation apparente de la figure 16 (ou 17) on trouve une augmentation de la concentration : cette augmentation est évidemment plus nette pour les tubes plus longs où le retard est plus important, de sorte qu'elle est presque nulle pour les tubes nº 3 et 4. Nous avons irradié une solution de 190 micromolécules d'eau oxygénée par litre de solution dans les tubes nº 1 et 3 : cette concentration initiale est intermédiaire entre les concentrations apparentes respectives des tubes n^{os} 1 et 3. Les courbes représentatives des résultats tracées en fonction du temps (figure 26) ou de la dose (figure 27) sont comparées avec les courbes des figures 16 et 17. On constate alors que pour le tube nº 3, les courbes des figures 16 et 26 d'une part, 17 et 27 d'autre part sont ajustables : il n'en est pas de

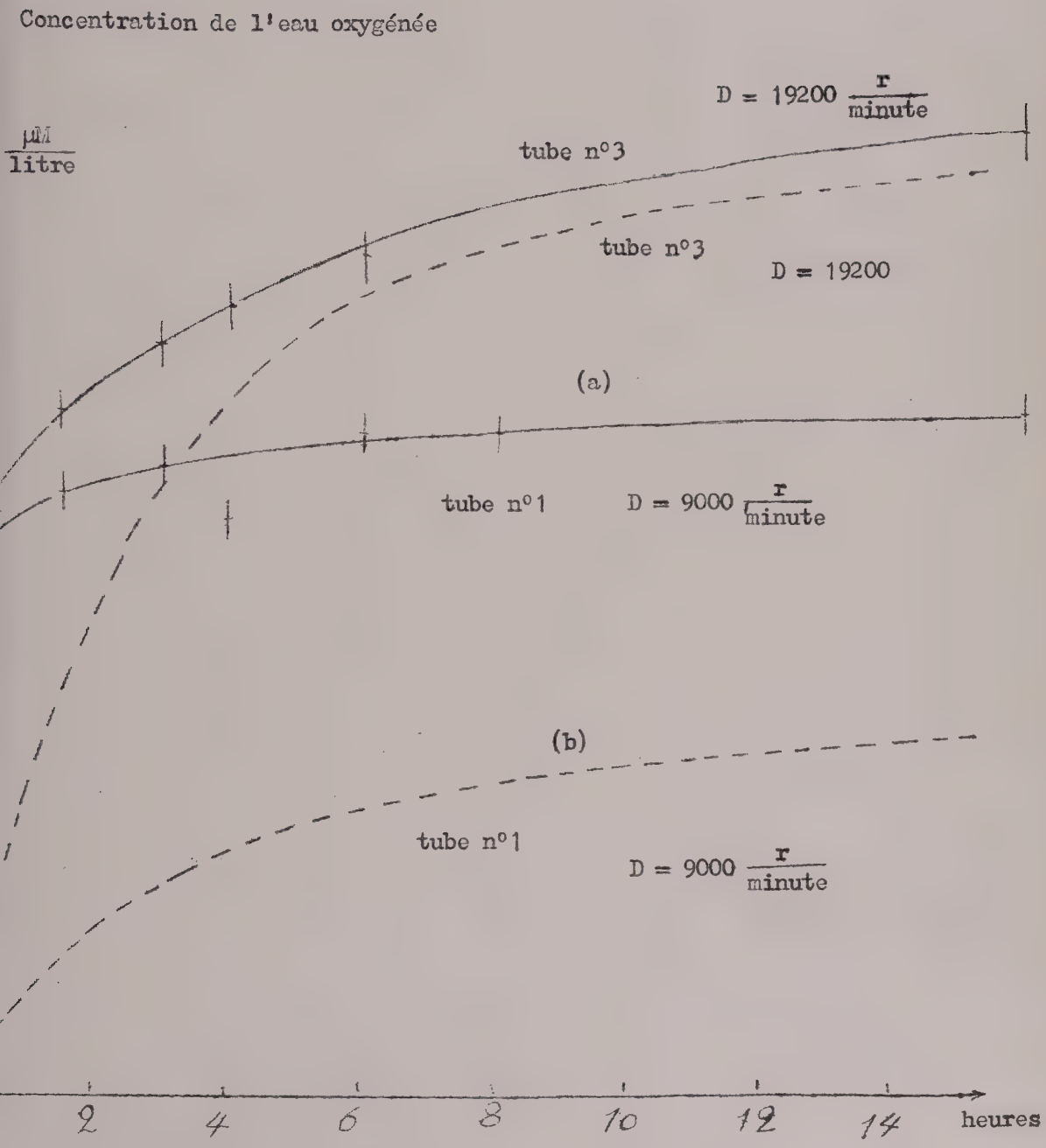

Concentration de l'eau oxygénée
µM / litre
D = 19200 r / minute
tube n°3
tube n°3
D = 19200
(a)
tube n°1
D = 9000 r / minute
(b)
tube n°1
D = 9000 r / minute
2
4
6
8
10
12
14
heures

fig.26

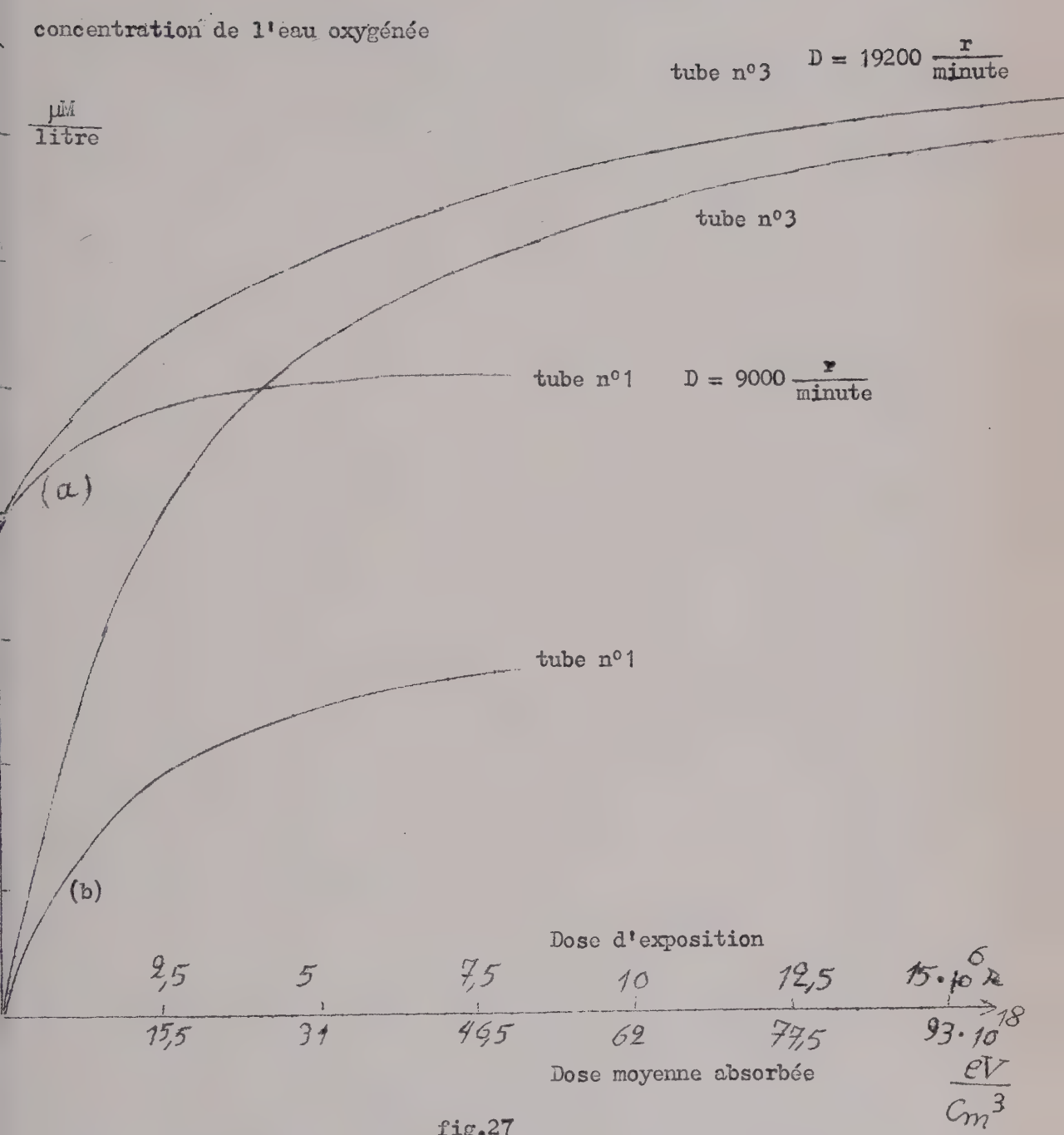

concentration de l'eau oxygénée
tube n°3 D = 19200 r/minute
µM/litre
tube n°3
tube n°1 D = 9000 r/minute
(a)
tube n°1
(b)
Dose d'exposition
2,5
5
7,5
10
12,5
15·10^6 R
15,5
31
46,5
62
77,5
93·10^18
Dose moyenne absorbée
eV/Cm^3

fig.27

même pour le tube nº 1.

Pour essayer de mettre en évidence ce retard à la saturation nous avons essayé d'atteindre la saturation réelle en partant d'eau pure dans le tube nº 1. Au cours de l'irradiation, nous avons arrêté plusieurs fois la haute tension, nous avons retiré l'eau irradiée du tube à l'aide d'une micropipette, puis nous l'avons réintroduit dans le tube soit en faisant des bulles d'air (dans la pipette), soit en évitant d'en faire, ceci afin d'homogénéiser la solution et de faciliter l'action de l'air. Les résultats que nous avons obtenus ne sont pas reproductibles. Cette irreproductibilité provenait vraisemblablement des impuretés accidentelles introduites au cours de l'agitation. Signalons enfin que nous avons essayé de faire des irradiations plusieurs fois, par exemple 4 heures d'irradiation en 4 fois, avec chaque fois une demi heure d'arrêt, sans irradiation. Le tube laboratoire restait alors en place devant la fenêtre du tube à rayons X : cela n'a donné lieu à aucune augmentation de rendement.

2 - Influence du diamètre des tubes sur le rendement de décomposition de H_2O_2

Nous avons irradié des solutions d'eau oxygénée de concentration 510, 750, 1000 et 4500 micromolécules par litre, dans les tubes n^{os} 1 et 3, de 1 cm3 de contenance et de 4,3 et 7,1mm de diamètre respectivement.

Les courbes des figures 28, 29, 30, 31 montrent l'allure du phénomène : on voit d'abord que la vitesse de

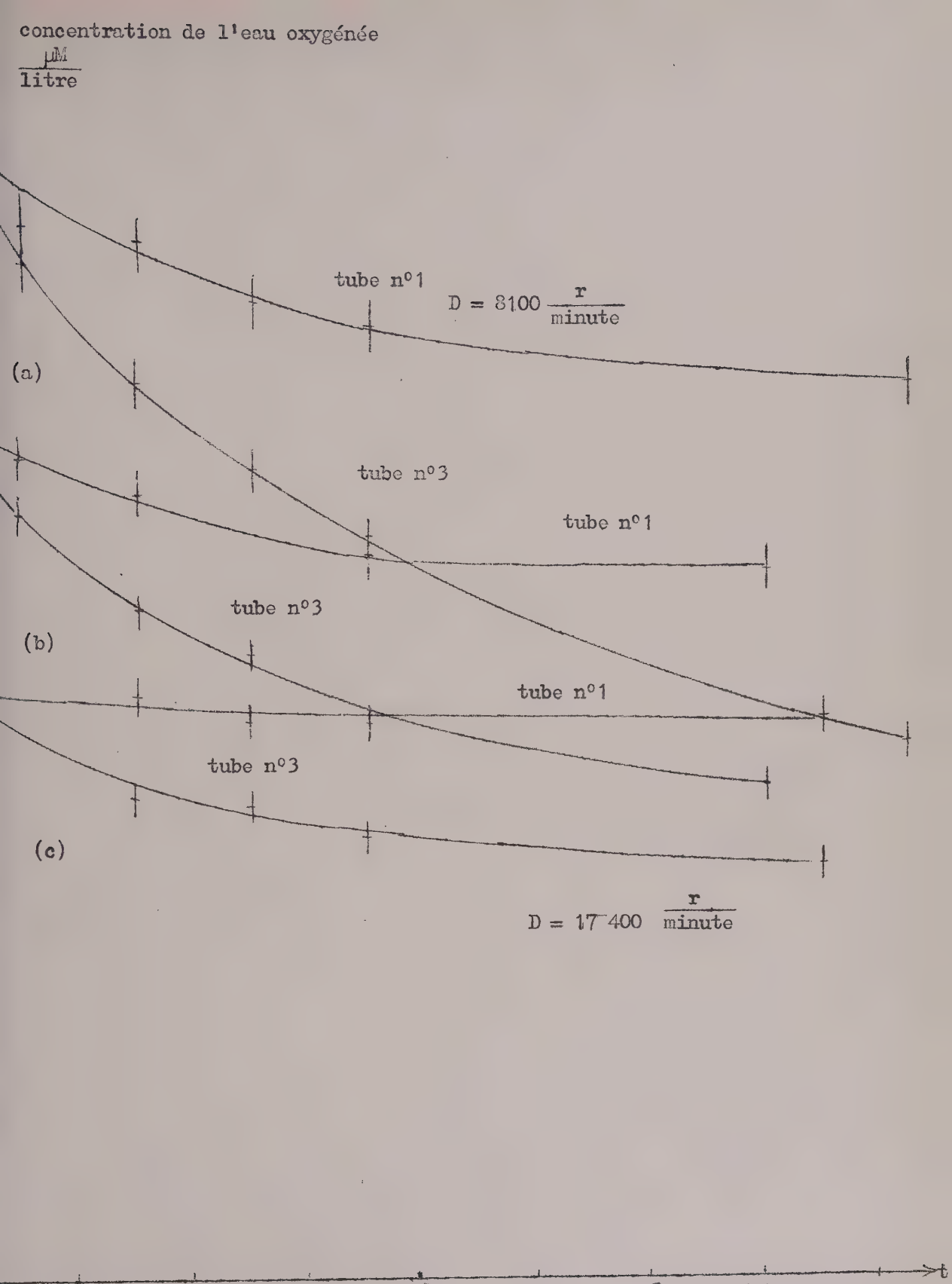

concentration de l'eau oxygénée
µM / litre
tube n°1
D = 8100 r / minute
(a)
tube n°3
tube n°1
tube n°3
(b)
tube n°1
tube n°3
(c)
D = 17 400 r / minute
t
2
4
6
8
10
12
14
heures

fig (28)

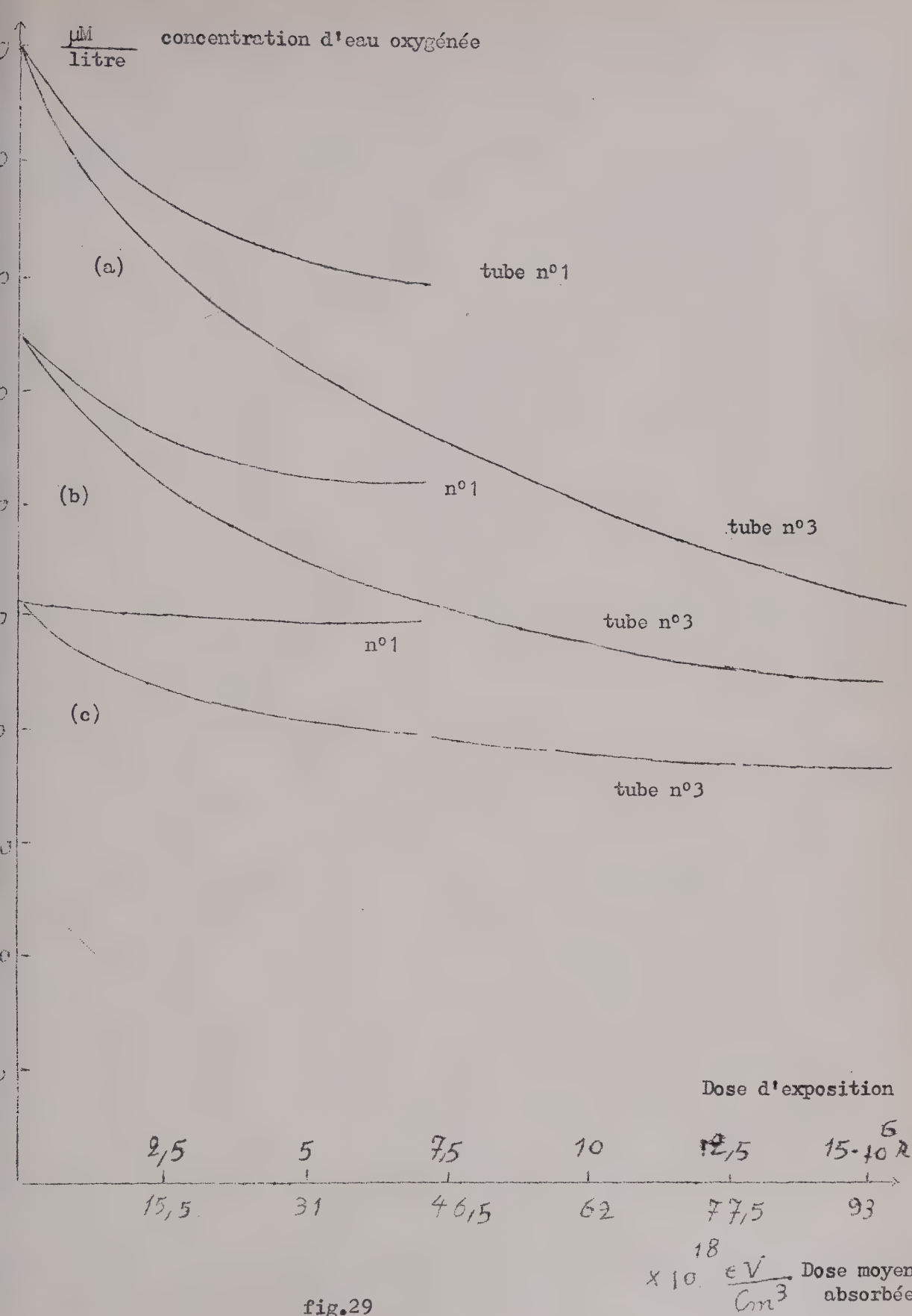

µM / litre
concentration d'eau oxygénée
(a)
tube n°1
(b)
n°1
tube n°3
tube n°3
n°1
(c)
tube n°3
Dose d'exposition
2,5
5
7,5
10
12,5
15.10^6 R
15,5
31
46,5
62
77,5
93
x 10^18 eV/cm^3
Dose moyenne absorbée

fig.29

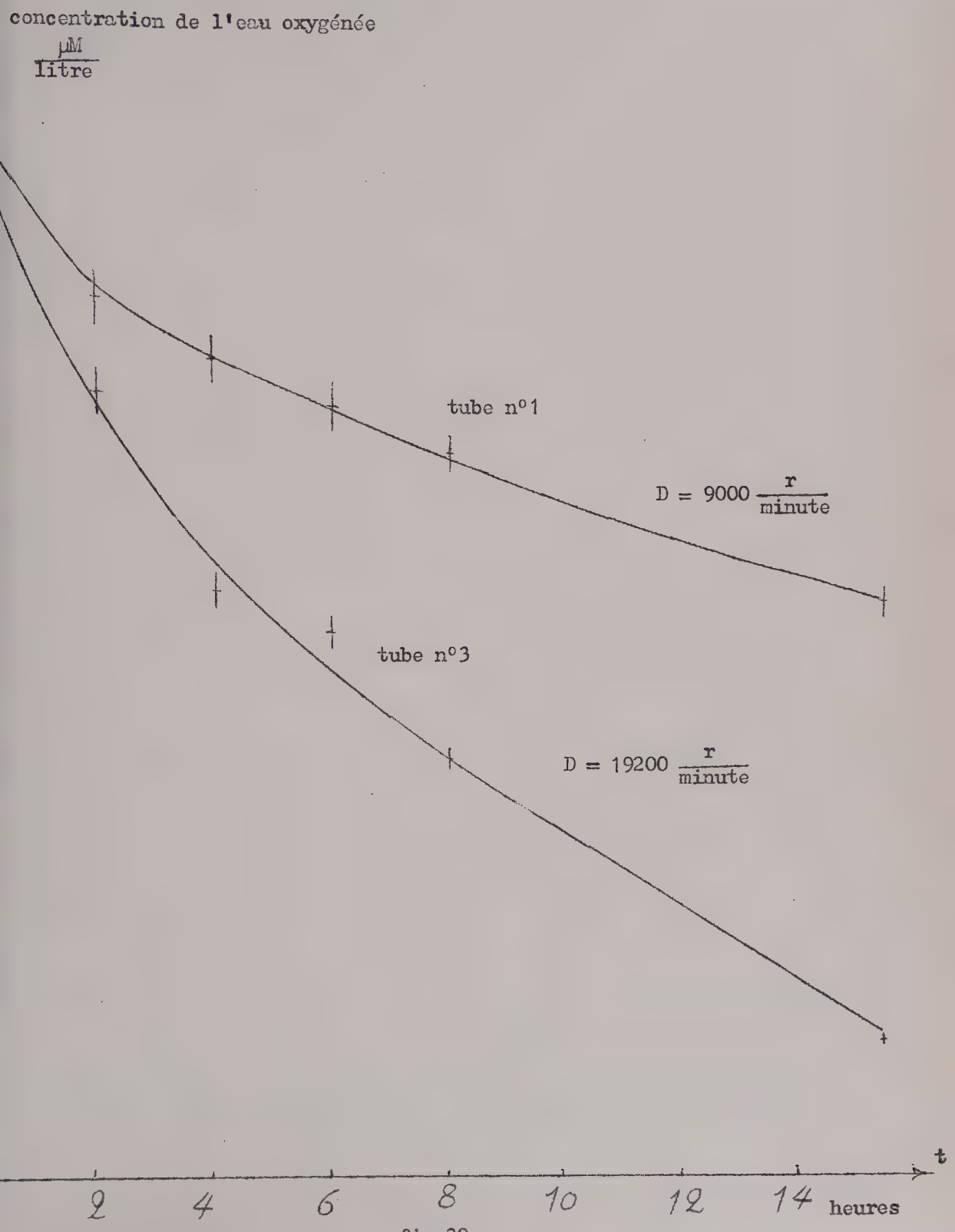

concentration de l'eau oxygénée
µM / litre
tube n°1
D = 9000 r / minute
tube n°3
D = 19200 r / minute
t
2
4
6
8
10
12
14
heures

fig.30

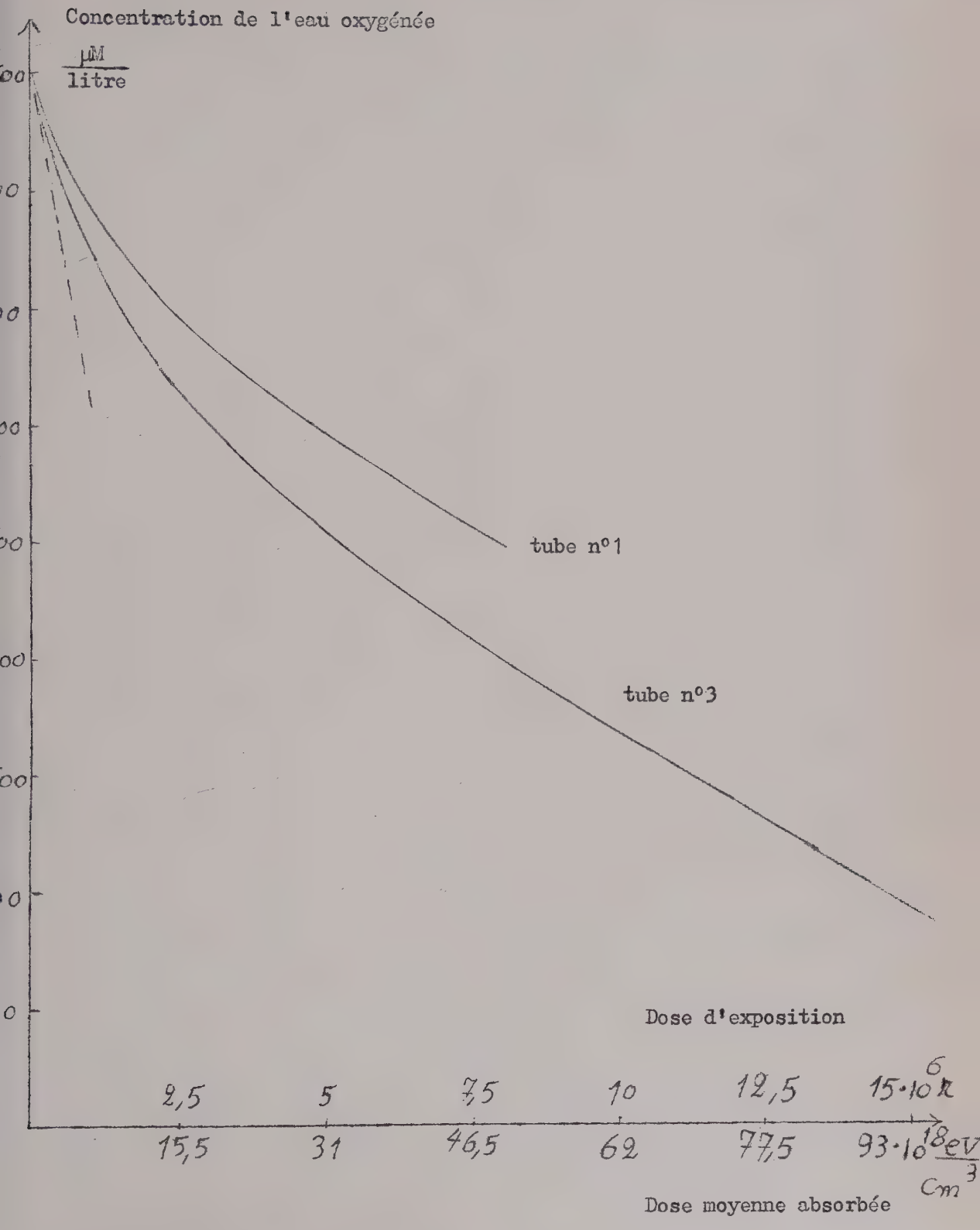

Concentration de l'eau oxygénée
µM
litre
tube n°1
tube n°3
Dose d'exposition
2,5
5
7,5
10
12,5
15·10⁶ R
15,5
31
46,5
62
77,5
93·10¹⁸ eV/cm³
Dose moyenne absorbée

fig (31)

décomposition croît avec la concentration, et que la décomposition relative:

$$\frac{\text{concentration initiale - concentration finale}}{\text{concentration initiale}}$$

est constante (nous verrons plus loins que cette dernière conclusion n'est valable que pour les concentrations étudiées ici et que pour des concentrations plus fortes la décomposition relative décroît) ; on voit ensuite que l'effet géométrique est sensiblement le même qu'avec l'eau. La partie active reçoit la quasi-totalité du rayonnement, et c'est là que l'eau oxygénée est décomposée. Le gradient de concentration entre la partie inactive et la partie active devient de plus en plus grand au fur et à mesure que l'irradiation se produit jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. Pour l'eau, nous avons signalé un "effet de paroi" gênant l'homogénéisation de la solution (chapitre III, paragraphe 3) ; il en est de même ici et on a un retard du rendement de décomposition tout comme on avait un retard du rendement de formation. C'est ainsi que par exemple, les trois courbes de la figure (28) correspondant au tube n° 1 ne peuvent pas être raccordées de façon continue : les raccords présentent toujours un coude. Cela vient de ce que l'irradiation d'une solution correspondant à la courbe (28b) pour t = 0 a lieu sur une solution homogène tandis que la solution correspondant à la même concentration sur la courbe (28a) présente un gradient de concentration dépendant du temps, et de beaucoup d'autres facteurs : position du tube, forme de la surface, géométrie du tube, etc... Au cours de l'irradiation, la répartition

de la concentration dans le tube est la même que dans le cas de l'eau pure, sensiblement, mais de sens inverse. On constate bien que, si la concentration initiale de l'eau oxygénée est supérieure à celle de la saturation, le dosage de la partie de la solution la plus proche de la source de rayonnement montre que la concentration de cette partie est moins forte. On peut remarquer aussi que le même phénomène a lieu (en sens inverse) pour la formation d'eau oxygénée : sur les courbes des figures 2.6 et 27, on voit que les courbes ne se raccordent pas non plus et que cela s'explique très bien au moyen de l'argument donné ci-dessus sur la présence au cours de l'irradiation d'un gradient de concentration dans l'eau irradiée.

Le rendement initial de décomposition de l'eau oxygénée peut se définir de la même façon que le rendement initial de formation par :

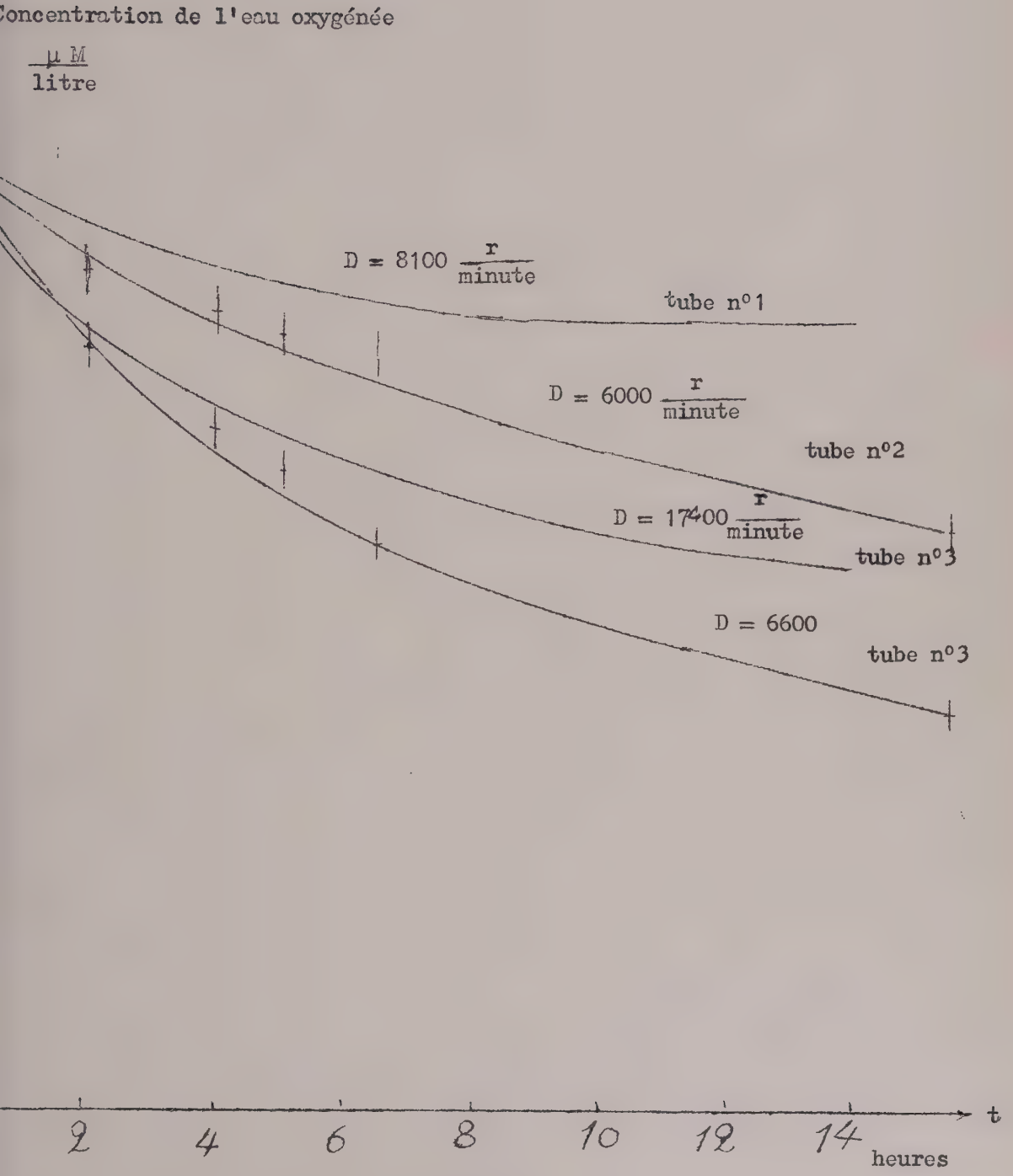
$$-G(H_2O_2) = \frac{\text{nombre total de molécules d'eau oxygénée détruites}}{\text{100 électron-volts absorbés}}$$

Les courbes des figures 29 et 31 nous montrent alors que le rendement initial est croissant en valeur absolue avec la concentration initiale. Par exemple le rendement initial évalué graphiquement à partir de la pente de la tangente à l'origine, pour la concentration de 4,5 millimolécules/litre et un débit de 19.200 roentgens/minute sur le tube nº 3 est égal à 14,5. En réalité, les réactions de décomposition n'ont lieu que dans la partie active : le rendement initial déterminé est toujours le même, qu'on envisage le volume total ou le volume de la partie active. On verra dans le paragraphe sui-

vant que le rendement initial est fonction du débit d'exposition (contrairement à ce qui se passe pour la formation) : il en résulte qu'en toute rigueur il faudrait déterminer le rendement de décomposition en un point, et ensuite passer au rendement moyen obtenu en intégrant le rendement en un point sur tout le volume irradié. Malheureusement, les données manquent pour une telle détermination : on voit qu'il faudrait pouvoir irradier des couches très minces où l'absorption serait presque négligeable pour pouvoir calculer ce rendement initial en un point.

3 - Influence du débit sur le rendement de décomposition de l'eau oxygénée

Pour des débits d'exposition plus faibles que ceux employés dans les expériences du paragraphe 2 le tube nº 1 donnait une variation de concentration trop faible. Aussi nous avons irradié des solutions d'eau oxygénée de 750 micromolécules de H_2O_2 par litre de solution, dans les tubes n^{os} 2 et 3. On obtient ainsi les résultats reportés sur les courbes des figures 32 et 33. Sur ces figures nous avons reporté, pour mémoire les courbes (28b) et (29 b). Sur les courbes de la figure 33 on voit que pour une même dose, le rendement de décomposition est plus grand pour les débits d'exposition les plus faibles. Cela est vrai quel que soit ce débit d'exposition et quelle que soit la concentration initiale de l'eau oxygénée (pourvu qu'elle soit soit supérieure à la concentration de saturation).


Concentration de l'eau oxygénée
μ M / litre
D = 8100 r / minute
tube n°1
D = 6000 r / minute
tube n°2
D = 17400 r / minute
tube n°3
D = 6600
tube n°3
2
4
6
8
10
12
14
heures
t

fig; 32

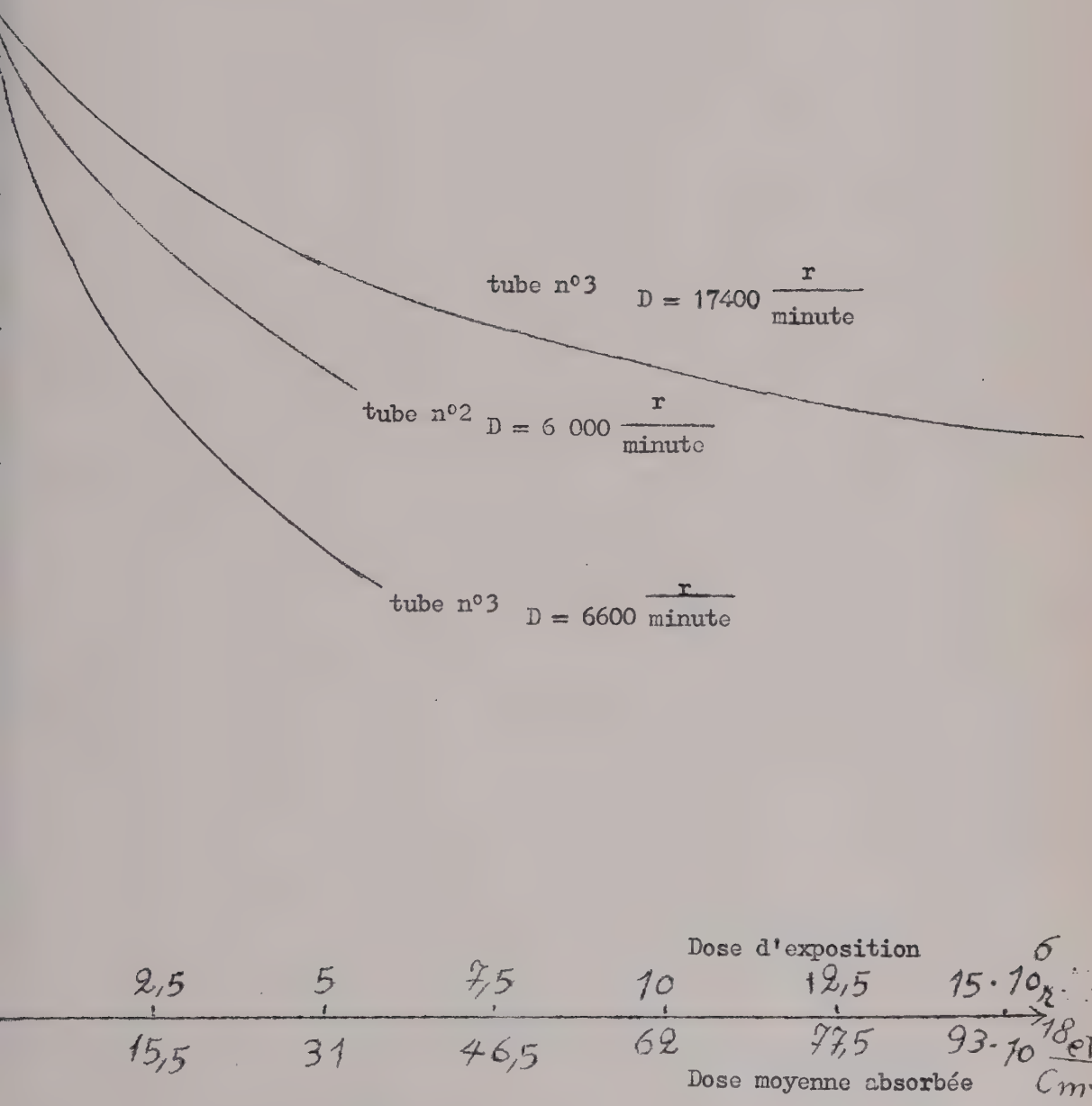

Concentration de l'eau oxygénée
μ M / litre
tube n°3 D = 17400 r / minute
tube n°2 D = 6 000 r / minute
tube n°3 D = 6600 r / minute
Dose d'exposition
6
2,5
5
7,5
10
12,5
15 · 10
R
15,5
31
46,5
62
77,5
93 · 10
18 eV / Cm3
Dose moyenne absorbée

fig.33

4 - Forme de la courbe $c_f = f(c_i)$

c_f et c_i désignent ici les concentrations finale et initiale de la solution d'eau oxygénée irradiée. Le graphe de cette fonction permet d'obtenir théoriquement la concentration de saturation s ; s est l'abcisse du point d'intersection $c_f = f(c_i)$ avec la droite $c_f = c_i$. Pour plus de commodité nous désigneront maintenant c_f par y et c_i par x.

Toutes les expériences que nous décrirons maintenant se rapportent aux tubes-laboratoires n^{os} 1, 2, 3 de 1cm de capacité déjà décrit au chapitre III paragraphe 1 (sauf quelques expériences particulières).

Chaque courbe y = f(x) représentée sur un diagramme est faite pour un seul tube, et pour une dose, un débit et un temps constants.

Nous présentons d'abord trois groupes de courbes correspondant à 3 domaines de concentrations initiales différentes. Les résultats sont donnés sur les courbes des figures (34) (35) et (36). On a pris un débit d'exposition de 9.000 roentgens par minute pour le tube nº 1 et de 19.200 roentgens par minute pour le tube nº 3 (cela correspond à une tension de 40 kV et une intensité électronique de 3,3mA dans le tube à rayons X) et un temps d'irradiation de 15 h. 30 min.

La figure 34 montre que pour x suffisamment peti y = f(x) est une droite. Pour x plus grand (figure 35) la pente de la courbe augmente au fur et à mesure que la con-

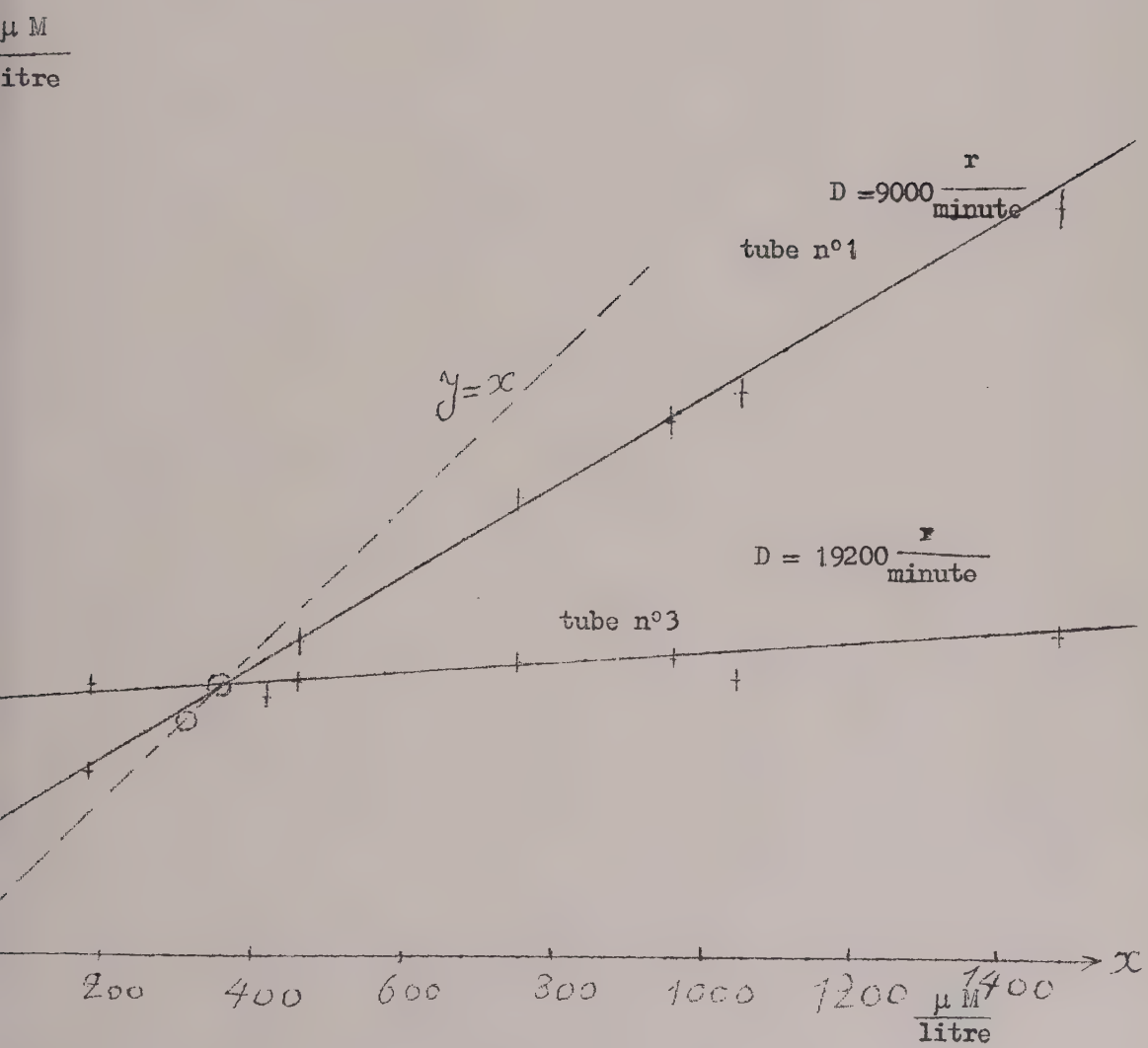
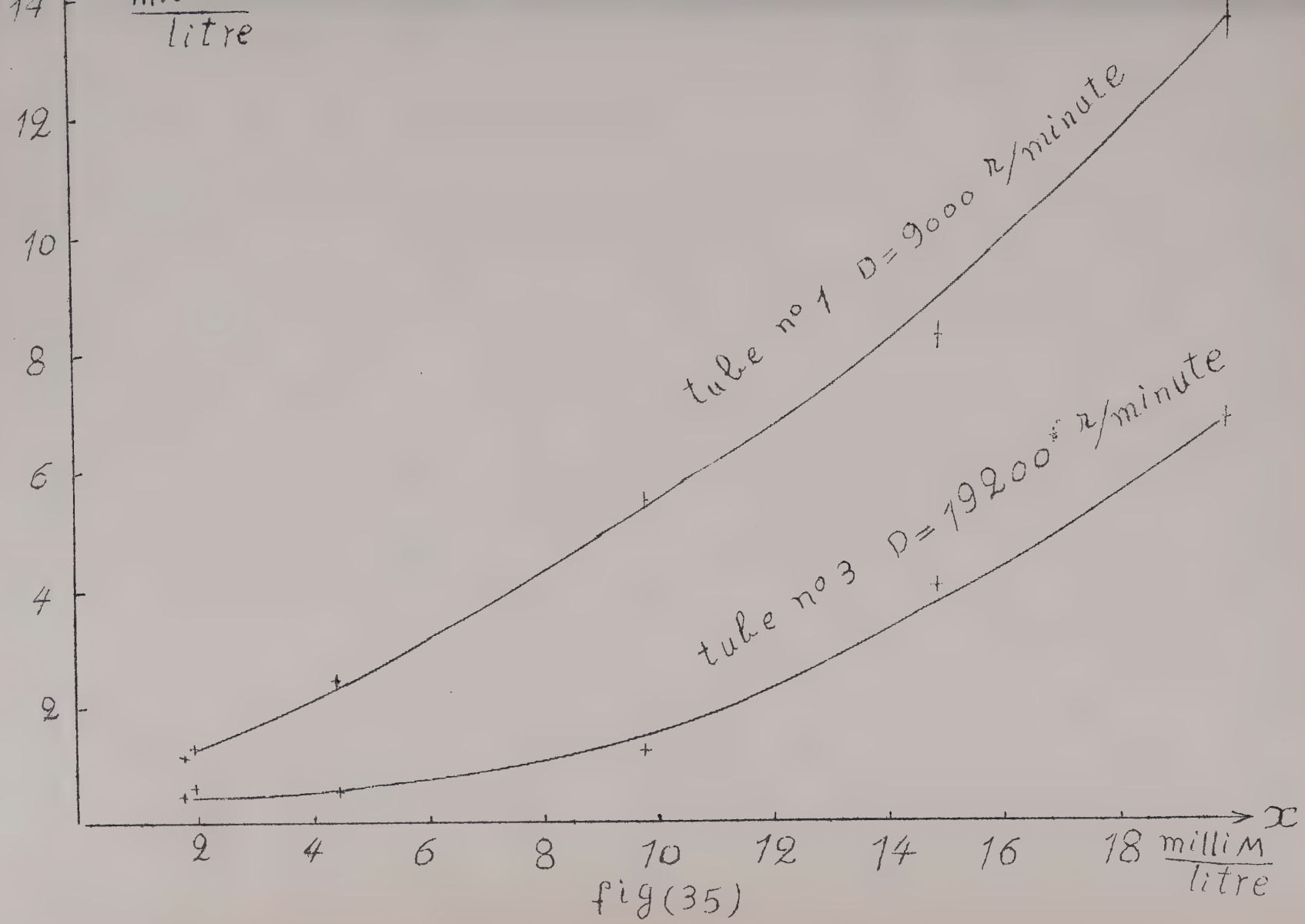
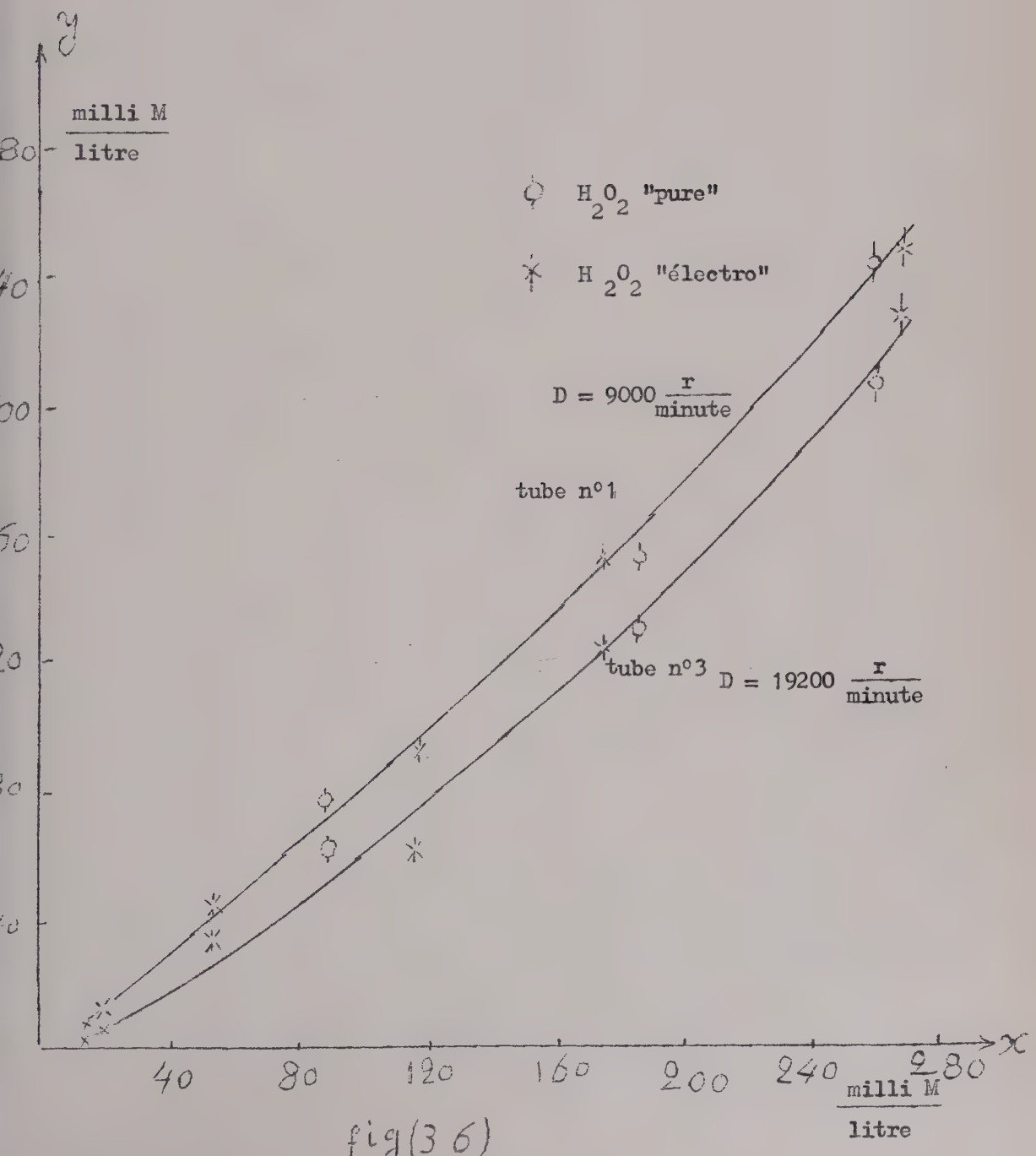

μ M
litre
D =9000 r/minute
tube n°1
y=x
D = 19200 r/minute
tube n°3
200
400
600
800
1000
1200
1400
x
μ M
litre

fig.34


14
12
10
8
6
4
2
millim
litre
tube n°1 D=9000 r/minute
tube n°3 D=19200 r/minute
x
2
4
6
8
10
12
14
16
18
millim
litre

fig(35)


y
milli M / litre
H_2O_2 "pure"
H_2O_2 "électro"
D = 9000 r/minute
tube n°1
tube n°3
D = 19200 r/minute
x
40
80
120
160
200
240
280
milli M / litre

fig(3 6)

centration initiale augmente, et cette pente tend vers 1 (pente de y = x) quand x croît encore (figure 36).

L'intersection de y = f(x) avec y = x donne la concentration de saturation s, et on voit (figure 34) que cette intersection a lieu pour les concentrations les plus faibles, donc quand y = f(x) est sensiblement une droite. Pour déterminer s, nous avons fait plus de 30 expériences sur des solutions de concentration voisine de s et pour les deux tubes ; les points ainsi trouvés ont été représentés par deux signes (o) sur la figure (34). On voit sur cette figure que la concentration de saturation est légèrement différente de celle donnée par l'intersection de y=f(x) avec y=x. On pourra donc prendre pour valeur de la concentration de saturation dans ces deux cas :

s (tube nº 1) = 310 $\pm$ 40 micromolécules par litre

s (tube nº 3) = 370 $\pm$ 20 " "

Nous avons représenté les résultats d'une autre façon : les courbes des figures (37) (38) (39) donnent (x-y) en fonction de x toujours. Sous cette représentation le parallélisme des courbes avec y = x sur les figures (34) à (36) devient un parallélisme à l'axe des abcisses : pour x assez grand, (x-y) tend à être constant. Autrement dit les courbes analogues à celles des figures (28), (29), (30) et (31) (chapitre IV - paragraphe 2) devront être parallèles pour les grandes valeurs de la concentration : alors la vitesse de décomposition :

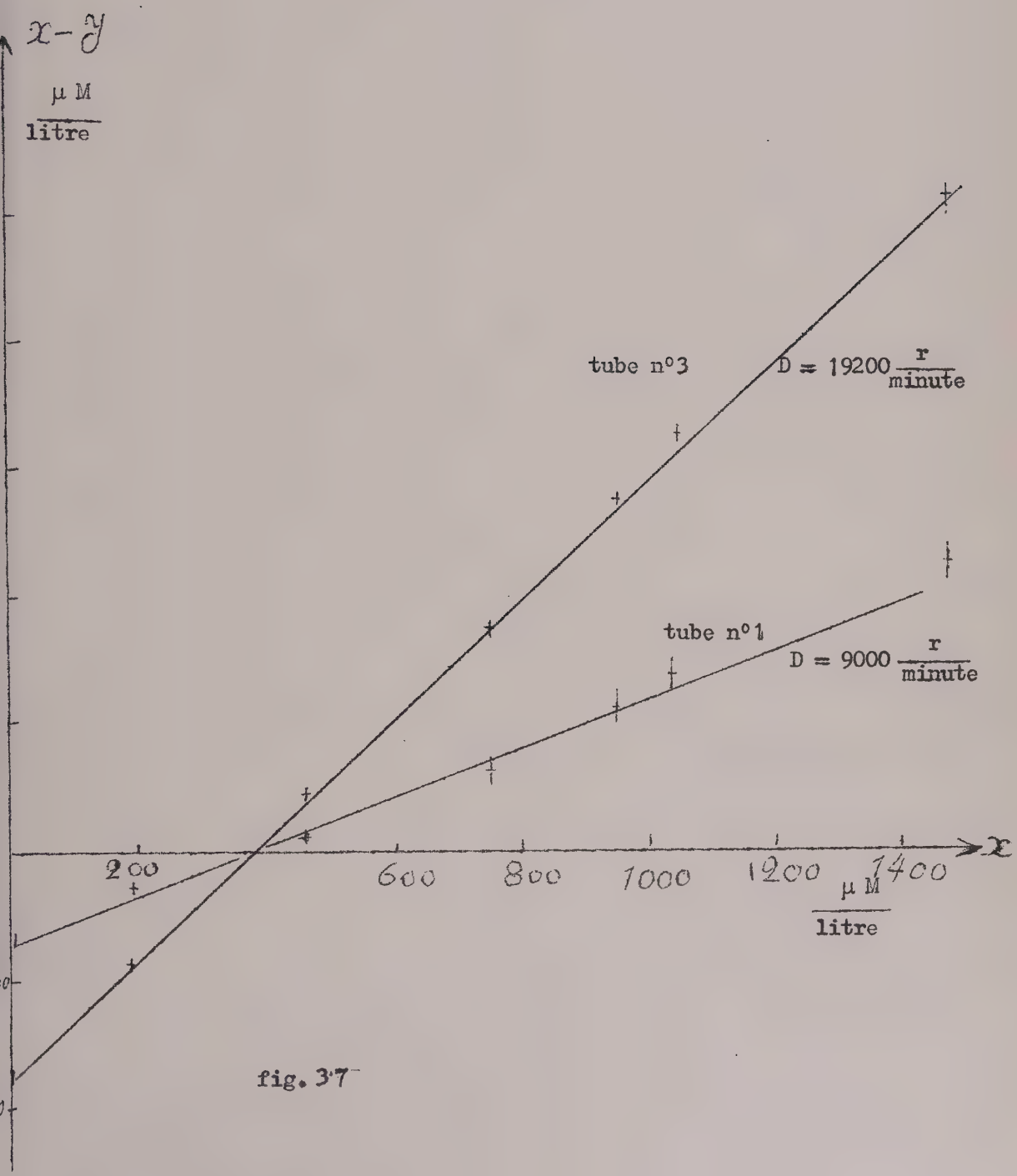
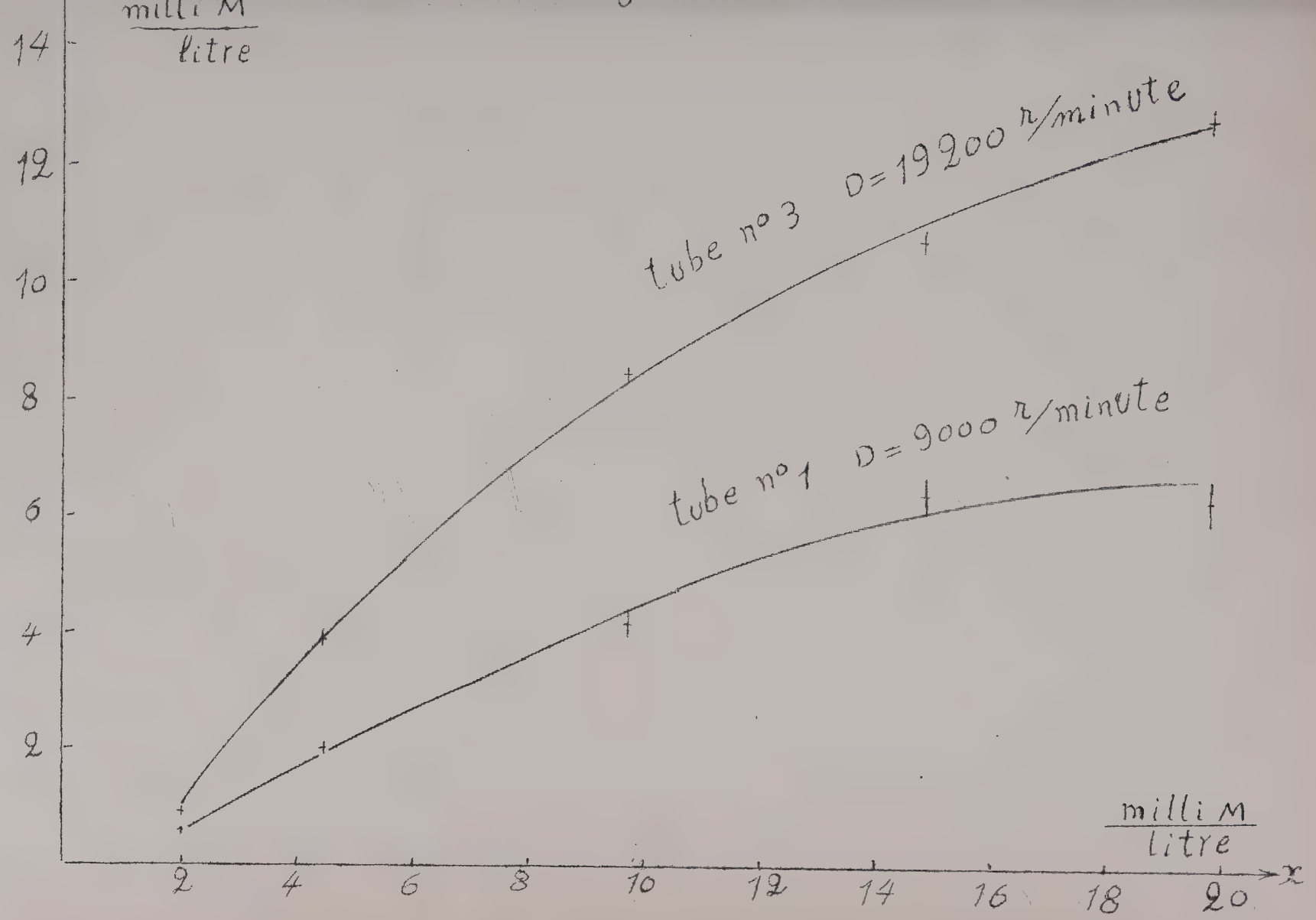

x - y
µ M
litre
tube n°3
D = 19200 r/minute
tube n°1
D = 9000 r/minute
200
600
800
1000
1200
1400
µ M
litre
x

fig. 37


milli M / litre
14
12
10
8
6
4
2
tube n° 3 D = 19200 r/minute
tube n° 1 D = 9000 r/minute
milli M / litre
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
x

$$-\frac{d(H_2O_2)}{dt} = -\frac{dy}{dt}$$

sera une fonction croissante de x tendant vers une valeur constante pour x assez grand. Cela montre que même pour les solutions très concentrées l'effet indirect de rayonnement sur la décomposition de l'eau oxygénée est prépondérant. L'effet de dilution (G^2) (1b) peut en effet permettre de distinguer entre action directe et indirecte. Notre explication n'exclut pas la formation des ions provenant de l'interaction des rayonnements avec l'eau oxygénée qui a été prouvée expérimentalement dans la vapeur de l'eau oxygénée (73). Nous avons déjà discuté au chapitre II, paragraphe 3, (voir formule (a)) de l'adoption d'une réaction globale d'ordre 1 pour représenter la formation de l'eau oxygénée : cet ordre de réaction entraînerait ici une variation linéaire de y et (x-y) c'est-à-dire une vitesse de décomposition proportionnelle à la concentration quelle que soit cette dernière. Donc les résultats obtenus ici sont incompatibles avec une réaction d'ordre 1. Ceci est contraire aux résultats de F.S. Dainton et J. Rowbottom (74) et de A.M. Koulkès Pujo (64). De même, une réaction globale d'ordre 1/2 telle que celles de H. Fricke (75) E.R. Johnson (76), E.J. Hart et M.S. Matheson (70) ne peut expliquer la courbe que nous avons obtenue : on voit que au voisinage de la saturation cet ordre est 1 et il devient nul pour les concentrations très fortes.

Nous avons vu (chapitre II paragraphe 2) que le rendement initial de formation de l'eau oxygénée est indé-

pendant du débit mais que le rendement ultérieur est plus faible pour un débit plus faible (figure 9). On peut en déduire que le débit agit sur le rendement de décomposition de l'eau oxygénée (77). En effet la consommation d'une dose donnée avec deux débits différents, exige une durée d'irradiation plus longue pour le débit plus faible ; cette différence entre les durées d'irradiation n'agit pas sur la formation de l'eau oxygénée ; c'est sa décomposition qui est affectée par le facteur temps.

On peut en conclure que la formation de l'eau oxygénée qui est dûe à l'effet direct du rayonnement, est à caractère radicalaire (ou ionique) tandis que les réactions de décomposition de l'eau oxygénée sont des réactions à caractère moléculaires : soit des réactions entre la molécule de l'eau oxygénée et d'autres molécules formées, soit des réactions entre la molécule de l'eau oxygénée et des radicaux. Quand on applique deux débits différents à la solution la quantité d'eau oxygénée décomposée (à dose égale) est plus grande pour le faible débit. C'est cela aussi qui entraîne une baisse du rendement de formation de l'eau oxygénée : (figure 9) et une augmentation du rendement de décomposition (figure 33), parce que dans le cas du débit plus faible les molécules d'eau oxygénée restent pendant un temps plus long sous l'effet des radicaux. Les courbes de la figure (9) ne se séparent pas toutes sur un point ; plus le débit est faible plus la dose nécessaire pour que cette séparation apparaisse est faible.

Les courbes expérimentales de la figure (13) nous ont rmis de démontrer que le rendement initial de formation de eau oxygénée est indépendant de l'intensité du rayonnement et la surface du tube (Chapitre III - paragraphe 1) et nous avons nstaté expérimentalement cette indépendance. Cela prouve que rendement de formation de l'eau oxygénée ne dépend pas de la stance entre les trajectoires et que l'eau oxygénée se forme le ng des trajectoires (sans interaction entre les diverses tra- ctoires). Par contre pour la décomposition de l'eau oxygénée s molécules H_2O_2 doivent entrer en jeu, et la concentration de eau oxygénée, l'intensité du rayonnement, et la géométrie du cipient doivent influer sur le rendement. Quand la concentra- on de l'eau oxygénée, augmente, le nombre de molécules disponi- es pour interagir avec les radicaux ou les ions augmente et la ncentration décomposée d'eau oxygénée doit être plus élevée ; est ce qu'on constate expérimentalement sur les figures (37 et). D'autre part si le débit reste constant mais que la surface tube diminue (c'est-à-dire que l'intensité du rayonnement gmente, bien que le nombre de molécules d'eau oxygénée et le mbre de trajectoires ne changent pas, la distance entre les tra- ctoires diminue. Les trajectoires étant plus serrées, la distan- moyenne entre les molécules d'eau oxygénée et les radicaux for- s le long des trajectoires diminue; l'augmentation de l'intensi- doitdonc favoriser l'interaction des radicaux ou des ions et s molécules d'eau oxygénée et par suite favoriser la décomposi- on des molécules H_2O_2. Dans le cas où la solution initiale con- ent de l'eau oxygénée et pour deux tubes dont les surfaces sont et S_2, à débit égal pour les deux tubes, le rayonnement est

$\frac{S_2}{S_1}$ fois plus intense sur la surface du tube S_1 ; d'autre part si les deux tubes ont la même contenance, le tube de plus faible diamètre est plus long; la quantité initiale d'eau oxygénée étant la même pour les deux tubes, le nombre de molécules d' eau oxygénée qui existent dans la partie active du tube plus large est $\frac{S_2}{S_1}$ fois plus grand. Sur la figure (29) pour le tube nº 1, le débit est plus faible et le nombre de molécules d'eau oxygénée qui existent dans la partie active est aussi plus faible; mais en réalité il faut tenir compte aussi de l'effet de longueur et de l'effet de parois qui empêchent le mélange de la solution et qui entraînent une diminution du rendement de décomposition. L'expérience nous montre que le tube nº 1 donne un rendement de décomposition plus faible : cela montre que l'effet de longueur et l'effet de parois sont prépondérants. On conçoit que l'effet de longueur et l'effet de parois soient, sans influence sur le rendement initial aussi bien de formation que de décomposition. Or, on constate sur la figure (29) que le rendement de décomposition est plus faible pour le tube nº 1 cela veut dire qu'ici, c'est l'effet de concentration qui est prépondérant. En effet, avec les débits que nous avons employés, les réactions possibles entre les produits d'une trajectoire et les molécules d'eau oxygénée d'une autre trajectoire sont négligeables pour les processus initiaux. En revanche pour le rendement moyen, le temps est fini et différent de zéro ; les molécules d'eau oxygénée peuvent diffuser et réagir avec les radicaux ou les ions qui existent autour d'autres trajectoires (voir ci-dessous paragraphe 5).

5 - Pente de la courbe $y = f(x)$ pour différents débits et différents temps d'irradiation

Nous avons dit que toutes les expériances sur la saturation se faisaient à dose constante mais avec temps et débit constants. Nous allons donner maintenant des résultats d'expériences réalisées en faisant varier soit le débit, soit le temps, et par conséquent en faisant chaque fois varier la dose.

a) à débit constant et à temps variable - la courbe de la figure 40 donne le résultat. Cette courbe montre que le point S (saturation) ne varie pas mais que la pente augmente quand le temps diminue.

b) à temps constant et à débit variable, les résultats expérimentaux ont été portés sur les courbes de la figure 41. Sur cette figure on a reporté la courbe correspondant au tube nº 3 venant de la figure 34 pour mémoire : la comparaison des deux droites dutube nº 3 montrent que si débit et dose diminuent la pente de la courbe augmente, et le point S de saturation descent sur $y = x$. Pour plus de clarté, nous avons reporté les deux droites de la figure 41 correspondant au tube nº 3 sur la figure 42 où sont précisées les notations que nous employons maintenant. y_{o1} et y_{o2} sont les concentrations finales obtenues à partir de l'eau pure pour des temps d'irradiation égaux mais pour des débits d'exposition D_1 et D_2 tels que $D_1 < D_2$ (soit donc pour les doses $D_1 t < D_2 t$). On voit que les deux droites y_{o1} S_1 et y_{o2} S_2 (S_1 et S_2 sont les points de saturation correspondant aux débits D_1 et D_2) se coupent en un point C pour le-

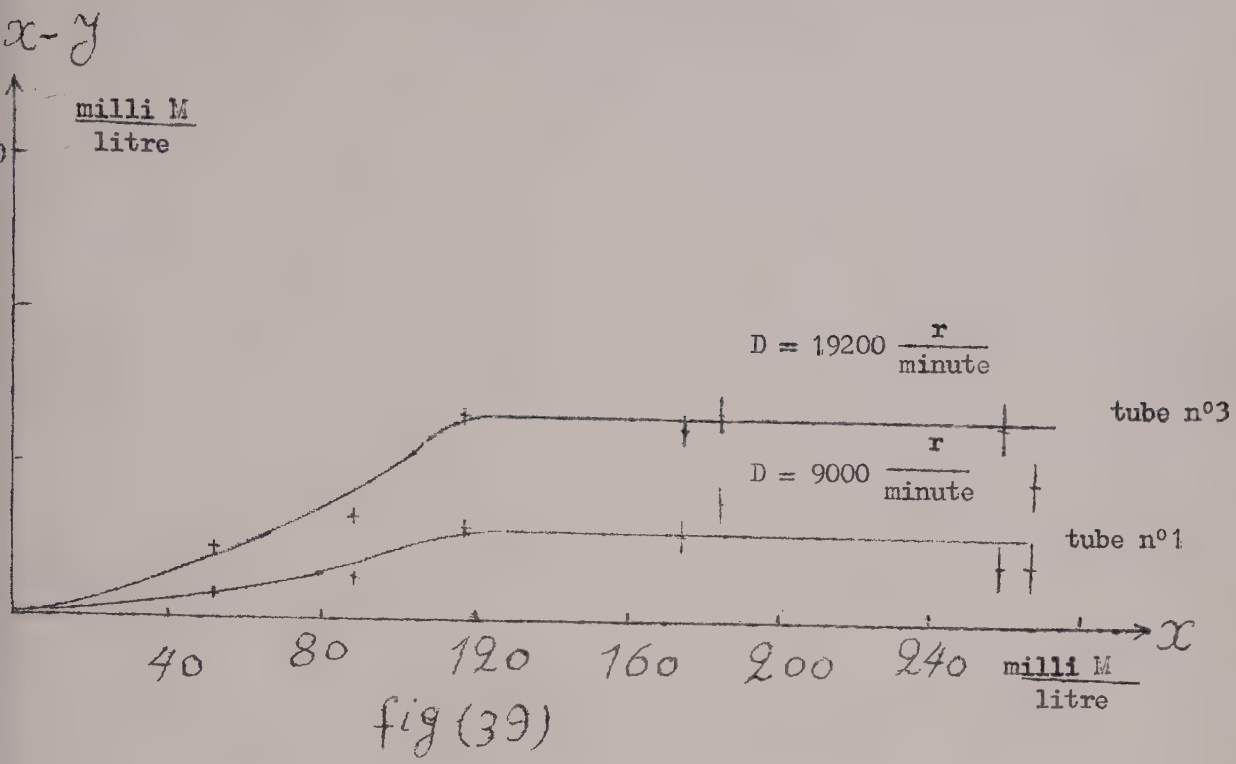

x - y
milli M / litre
D = 19200 r / minute
tube n°3
D = 9000 r / minute
tube n°1
40
80
120
160
200
240
x
milli M / litre

fig (39)

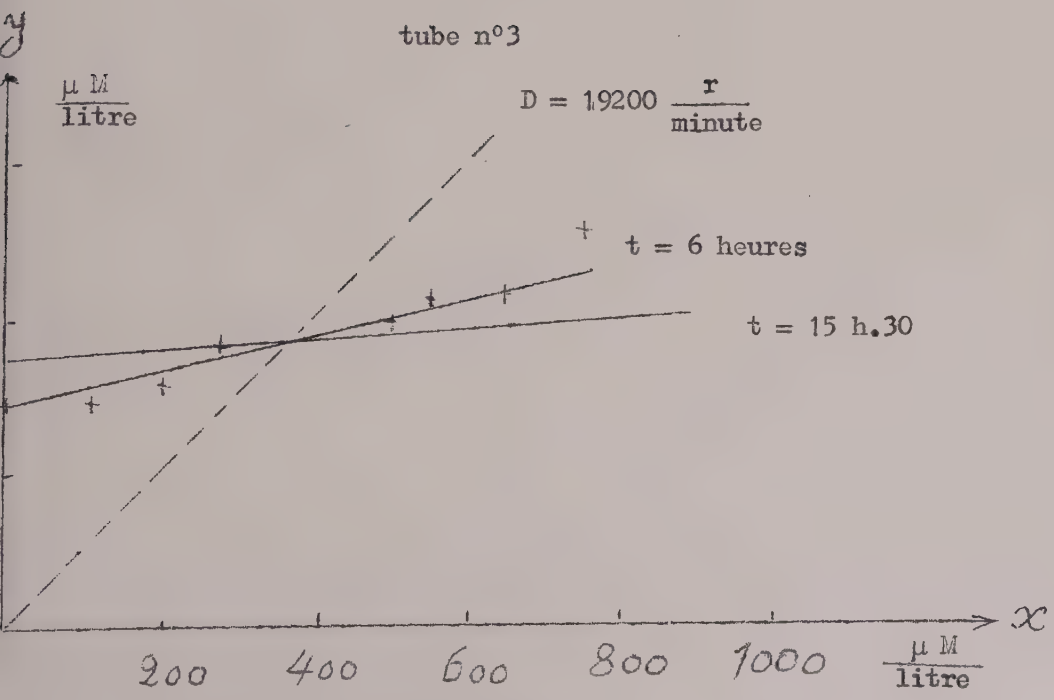

y
tube n°3
μ M / litre
D = 19200 r / minute
t = 6 heures
t = 15 h.30
200
400
600
800
1000
x
μ M / litre

fig (40)

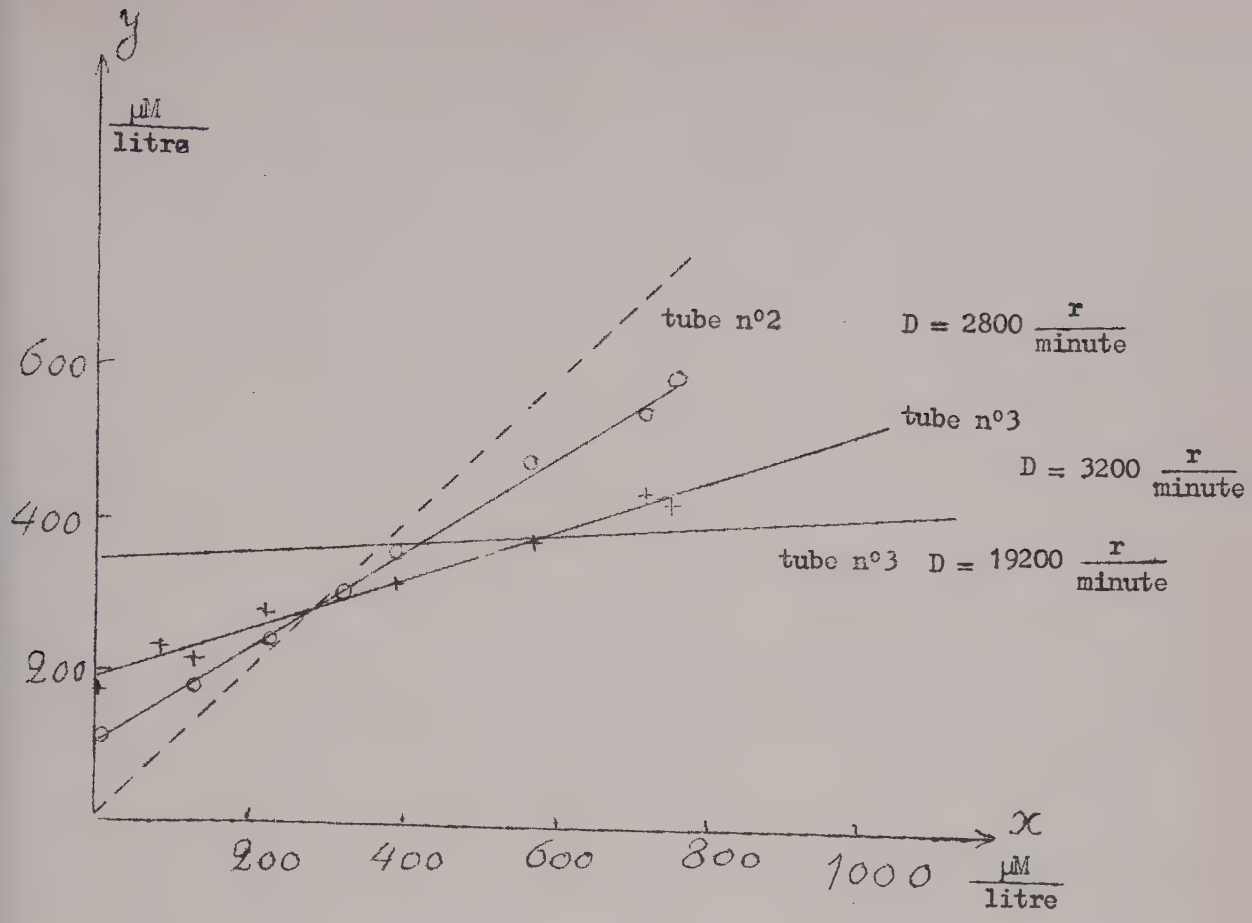

y
µM / litre
600
400
200
tube n°2
D = 2800 r / minute
tube n°3
D = 3200 r / minute
tube n°3 D = 19200 r / minute
x
200
400
600
800
1000
µM / litre

fig (41)

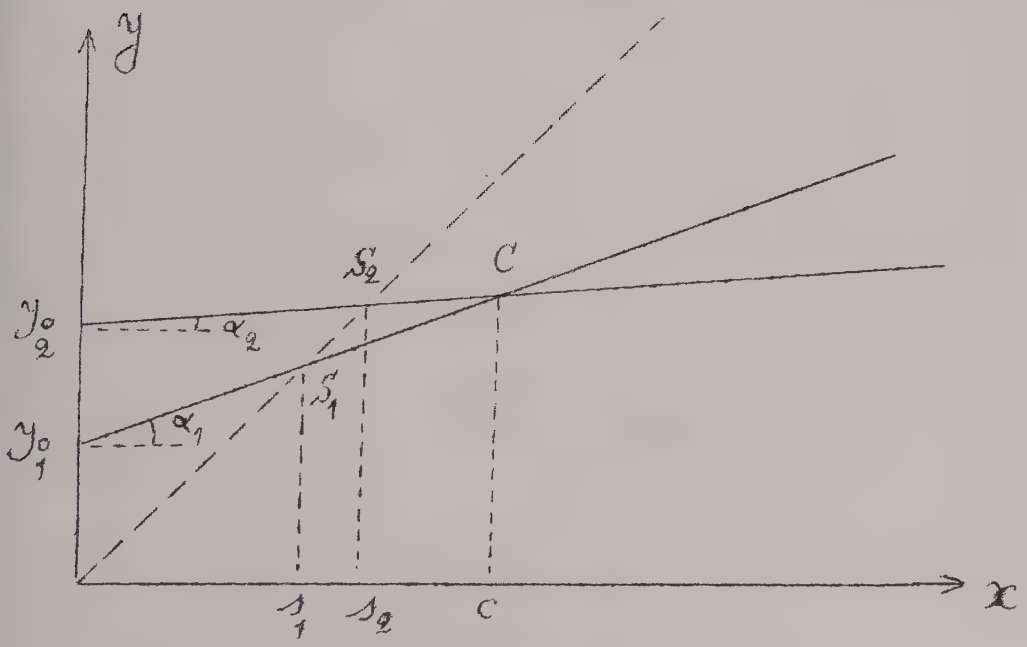

y
S_2
C
y_{o_2}
α_2
S_1
y_{o_1}
α_1
x
S_1
S_2
C

fig 42

quel la concentration initiale est c. L'interprétation de ce diagramme est facile et nous renseigne parfaitement sur ce qui va se passer : soit x la concentration initiale d'une solution d'éau oxygénée que nous allons irradier pendant 15 heures 30 minutes. On aura les différents cas suivants :

$x < s_1$ on aura formation d'eau oxygénée pour les débits D_1 aussi bien que D_2, mais la quantité totale d'eau oxygénée formée sera plus grande avec D_2 qu'avec D_1.

$x = s_1$ il y aura équilibre si le débit est D_1 et formation d'eau oxygénée si le débit est D_2.

$s_1 < x < s_2$ il y aura décomposition pour D_1 et formation pour D_2

$x = s_2$: on aura décomposition si le débit est D_1 et équilibre pour D_2

$s_2 < x < c$ on a décomposition pour D_1 et D_2 mais la quantité totale d'eau oxygénée décomposée est plus élevée pour D_1 que pour D_2.

$x = c$ il y a décomposition pour D_1 et pour D_2 et les quantités totales d'eau oxygénée décomposée dans les deux cas sont égales.

$x > c$ il y a toujours décomposition mais la quantité totale d'eau oxygénée décomposée est plus élevée avec le débit D_2 qu'avec le débit D_1.

Ces résultats ne peuvent pas s'expliquer avec de expressions de la forme $-\frac{dy}{dt} = KD$ ou $-\frac{dy}{dt} = KD\,\frac{1}{2}$ (70) (74) (75) (76) (78).

Nous signalerons aussi une autre conséquence de l'existence des droites dans le diagramme xy. Sur la figure 43, on a représenté les deux droites de la figure 40. Ainsi avec un débit constant irradions de l'eau dans le tube nº 3 une première fois 6 heures, puis dans une expérience semblable 15 heures 30. On obtient deux points du diagramme concentration en fonction du temps de la figure 44 qui permettent de tracer la courbe A. Faisons maintenant les mêmes expériences sur une solution d'eau oxygénée de concentration 2 s : les points correspondants donneront sur le diagramme 44 courbe B symétrique de la courbe A par rapport à la droite S de ce diagramme. Le fait d'avoir des droites entraîne aussi que toutes les courbes dont l'ordonnée à l'origine est comprise entre 0 et 2 s sur le diagramme concentration-temps ont une symétrique par rapport à la droite S. C'est ce que l'on constate expérimentalement sur les courbes de la figure 45 tirées par interpolation des figures (8) et (28) (on a vu en effet que le domaine des concentrations où on a une droite sur le diagramme xy contient le point 2s).

Remarquons enfin que la pente de la droite est donnée par

$$tg\,\varphi = \frac{(D) - y_o\ (D,t)}{s\ (D)} = 1 - \frac{y_o\ (D,t)}{s\ (D)}$$

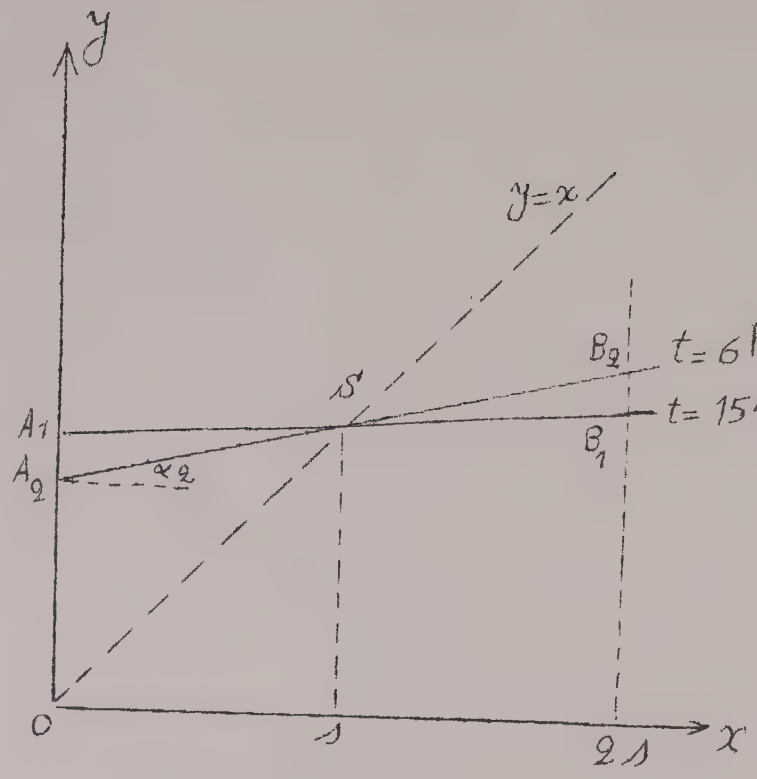

y
y=x
S
B_2
$t = 6^h$
$t = 15^h 30$
A_1
A_2
B_1
α_2
0
s_1
$2s_1$
x

fig (43)

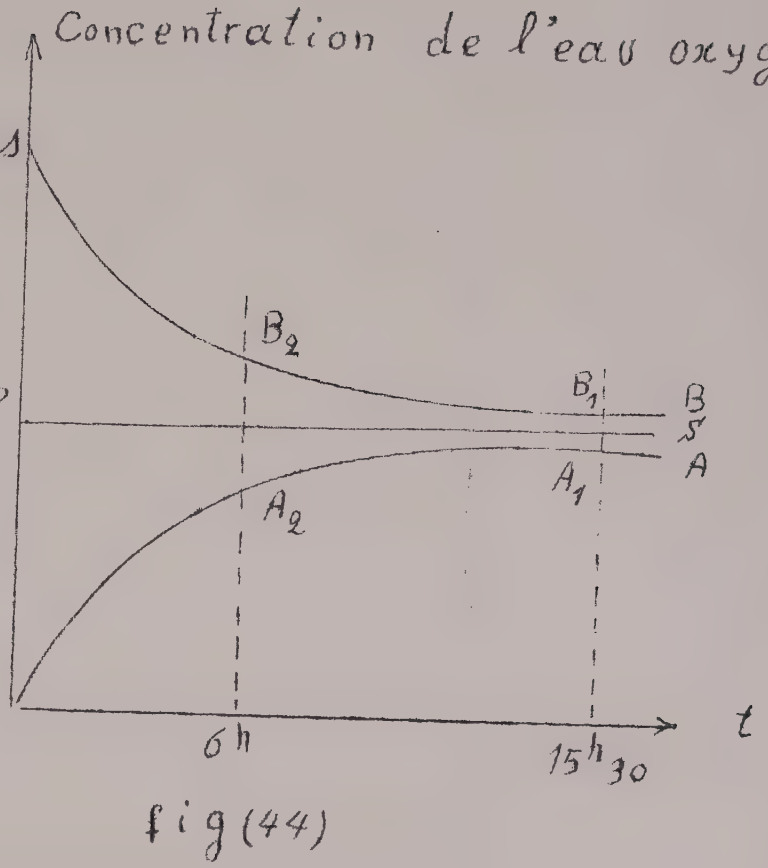

Concentration de l'eau oxygénée
$2s_1$
B_2
B_1
B
S
A
A_2
A_1
t
6^h
$15^h 30$

fig (44)

s étant une fonction du débit et y_o une fonction du débit et du temps, tg φ est également une fonction du débit et du temps.

6 - Influence de la longueur du tube sur la forme de la courbe $y = f(x)$

Dans le chapitre III paragraphe 3 , nous avons vu que la formation de l'eau oxygénée est en retard dans les tubes plus longs, et nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante pour cet effet : nous avons parlé d'un effet des parois sans réussir ni à le mettre en évidence ni à le définir. On constate dans la décomposition le même effet de retard dans les récipients pour lesquels la solution ne se mélange pas facilement (tubes de plus faible diamètre ou tubes plus longs). Pour le montrer, nous avons réalisé les expériences suivantes avec les tubes nºs 10 et 11 dont les caractéristiques sont données dans le tableau 9 ainsi que le débit d'exposition pour chaque tube. Le figure 46 donne les résultats expérimentaux elle montre que la valeur de la concentration de saturation S est inférieure à celle du tube nº 3 tandis que la pente de la droite augmente.

En comparant les droites des tubes nº 3 et nº 10, on peut aussi tirer une autre conclusion : l'intensité étant égale, la concentration de saturation dans ces deux tubes de même section devrait être la même, bien qu'atteinte au bout d'un temps plus long pour le tube plus long. On voit qu'il n'en est rien, et il n'y a qu'une façon selon nous d'expliquer ce phénomène. La partie active dans les deux tu-

TABLEAU 9

Tube	Longueur (mm)	Diamètre intérieur (mm)	Contenance (cm3)	Débit d'exposition (r/minute)	Débit moyen absorbé (eV/s. cm3)
10	101	7,1	4	19.200	5.10^{14}
11	38	8,3	2	22.800	$11.8.10^{14}$

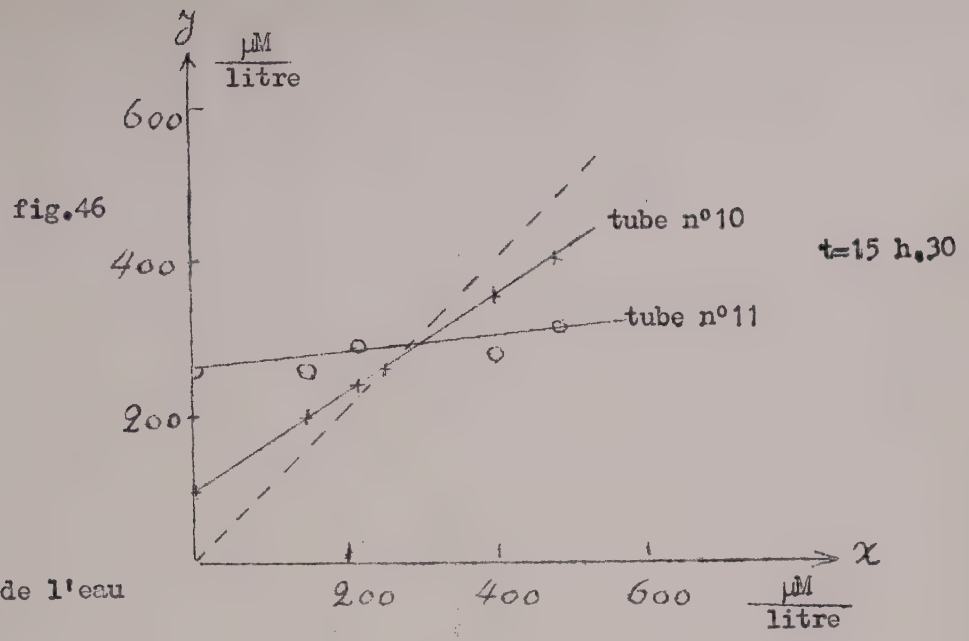


fig.46

centration de l'eau oxygénée

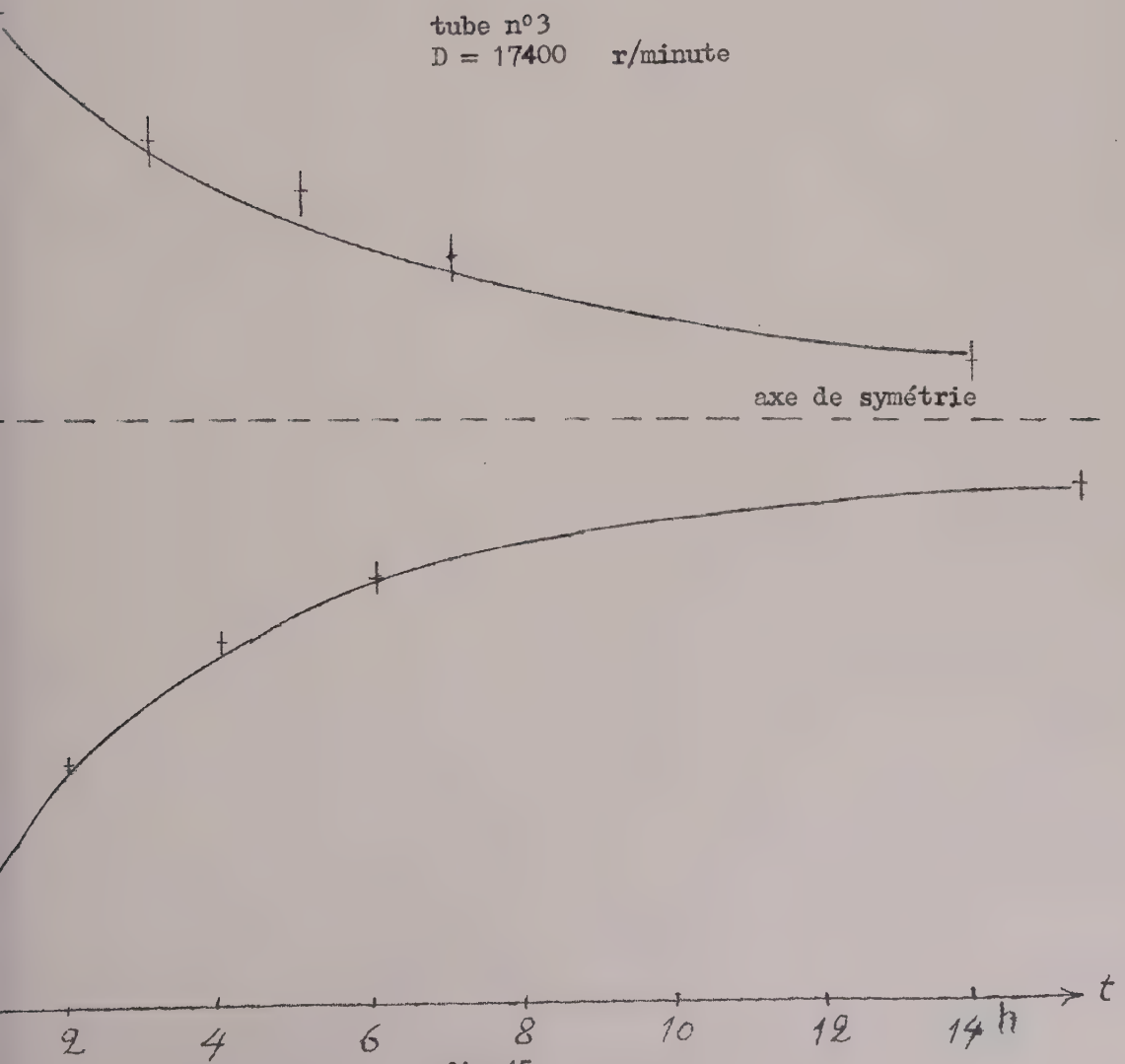


fig.45

bes est la même, et les parties inactives sont différentes : la différence observée ne vient donc que de l'interaction partie active - partie inactive, ou du fait que la partie inactive ne l'est pas tout à fait. Nous avons vu que pour le faibles débits le rendement moyen de décomposition est meilleur, mais que la précision des expériences nous a empêché d'atteindre les très faibles débits. Or dans la partie inactive nous avons des débits de plus en plus faibles sur les parties de plus en plus profondes. Cette hypothèse est d'ailleurs bien vérifiée par l'expérience : pour le tube nº 10 nous avons constaté pour toutes les expériences que la concentration de l'eau oxygénée restait plus élevée en surface qu'en profondeur. (Le fait que l'eau oxygénée soit plus dense, ou que des gaz soient dégagés dans la solution ne peut pas rendre compte totalement de cet effet).

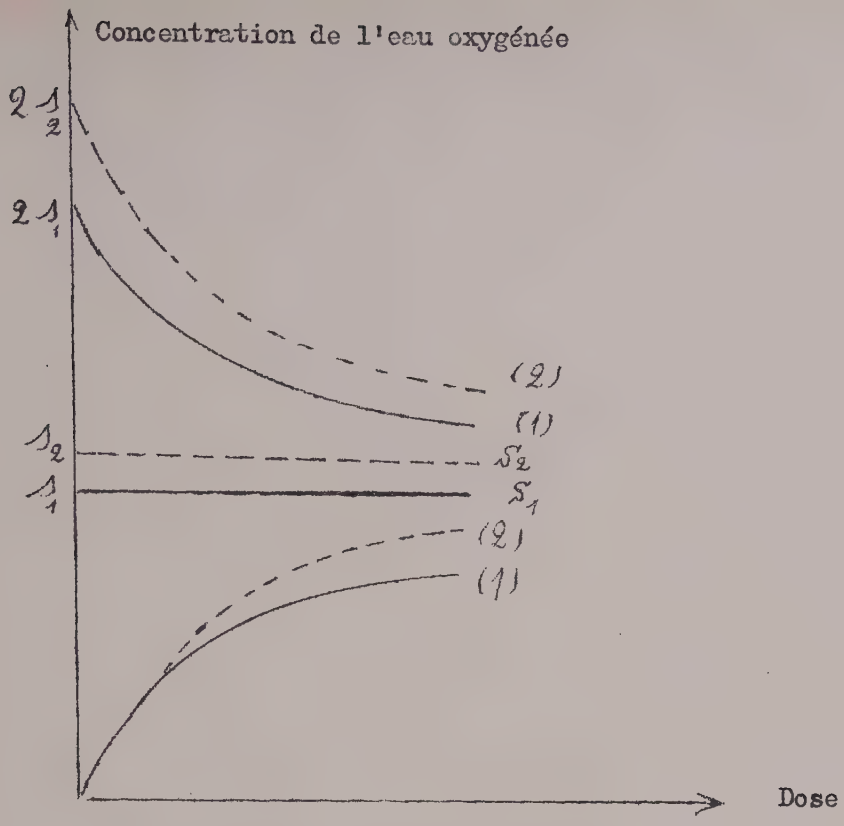
Nous allons maintenant tenter de donner des explications plus générales de tous ces phénomènes. Nous avons vu que deux courbes de variation de concentration de l'eau oxygénée en fonction du temps correspondant aux concentrations initiales $s+\varepsilon$ et $s-\varepsilon$ sont symétriques par rapport à la droite $y = s$; quand certaines conditions expérimentales changent, la position relative de ces courbes change de la façon suivante

I - quand le débit augmente $(D_2 \rangle D_1)$ le rendement de formation de l'eau oxygénée augmente et le rendement de décomposition diminue ; si on trace les courbes de variation de concentration en fonction de dose on a la figure (47).

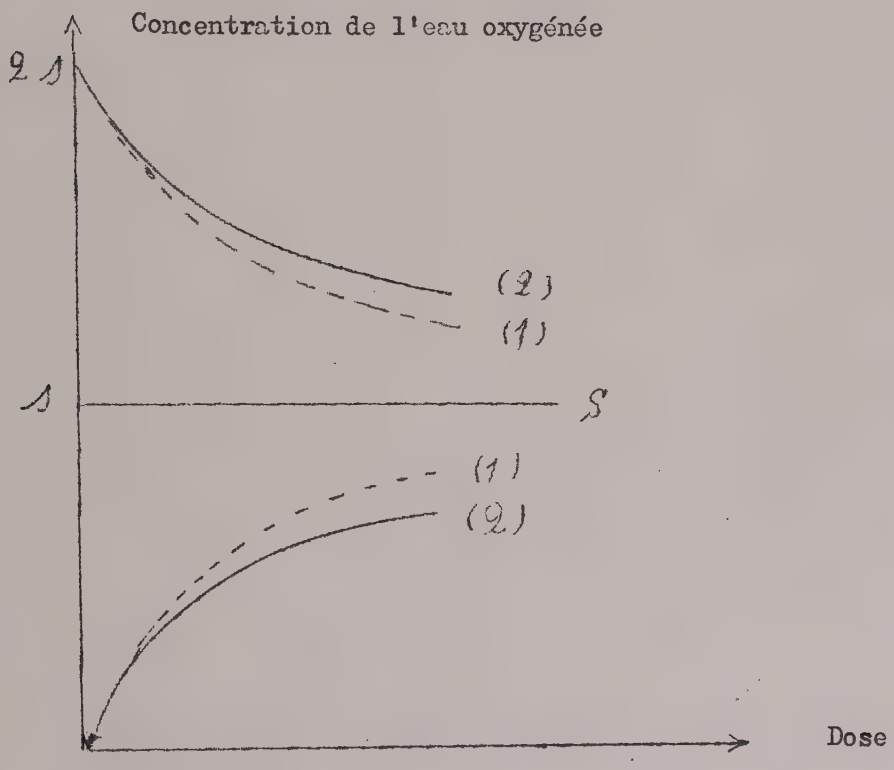
II - On sait qu'en milieu acide sulfurique par exemple le rendement de la formation de l'eau oxygénée est plus élevée et celui de sa décomposition plus faible (64). Le cas de la figure (47) est comparable à cet effet chimique.

III - Il y a d'autres effets qui se traduisent par un déplacement de S et par les positions relatives des courbes de la figure (47). Par exemple si on fait barbotter de l'oxygène dans la solution on a une élevation de la valeur de la concentration de saturation (63).

IV - Dans les paragraphes précédents, nous avons parlé d'un "effet de paroi" gênant l'homogénéisation de la solutio Cet effet ne devrait pas changer le mécanisme des réactions sous radiation. Par contre il diminue les rendements de formation et de décomposition de l'eau oxygénée. Nous appellerons cet effet "effet mécanique", quand cet effet intervient on a les courbes de la figure 48 et la valeur de saturation ne change pas. L'effet de paroi et de longueur du récipient est comparable à la figure 48 ; si dans la partie inactive aucune réaction ne se produit la valeur de s reste constante (33) (34) et la position des courbes est toujours symétrique par rapport à une seule droite S. Mais il ne faut pas perdre de vue que la partie inactive n'est pas complètement inactive ; quand le récipient est assez long il peut y avoir des réactions de décomposition de l'eau oxygénée qui entraînent une baisse de la valeur de s. L'effet de surface, d'après ce que nous avons vu est dû à l'intensité du rayonnement (densité superficielle d'ionisation) ; donc dans les tubes


Concentration de l'eau oxygénée
2 1/2
2 1/1
(2)
(1)
1/2
S2
1/1
S1
(2)
(1)
Dose

.47


Concentration de l'eau oxygénée
2 1
(2)
(1)
1
S
(1)
(2)
Dose

.48

de longueurs et de surfaces différentes, l'effet de l'intensité et l'effet mécanique se traduisent par les mêmes allures de courbes.

Remarquons que le fait d'avoir une droite pour $y = f(x)$ et par conséquent une symétrie pour les courbes de formation et de décomposition entraîne que le rendement de décomposition de l'eau oxygénée dépend du débit. Dans le cas de la figure 47, les courbes correspondant au débit D_1 sont symétriques par rapport à S_1 et celles correspondant à D_2 symétriques par rapport à S_2. La tangente à l'origine est la même pour les deux courbes de formation correspondant à D_1 et D_2 (parce que le rendement initial est le même). Par suite de la symétrie les deux courbes de décomposition seront parallèles à l'origine. Nous savons que le rendement initial de décomposition est une fonction croissante de la concentration (paragraphe 4). Or la figure 47 correspond à une concentration initiale 2 s_1 (s_1 est la concentration de saturation correspondant à D_1) ; si la concentration initiale était 2 s_2; (c'est-à-dire la même concentration que celle employée pour D_2) on aurait un rendement de décomposition plus élevée. On peut en conclure qu'avec une même concentration initiale le rendement est plus élevé pour le débit plus faible.

Enfin nous allons faire une dernière remarque à propos de la signification du point C, intersection des deux droites de la figure 42. Si on irradie une solution d'eau oxygénée de concentration c de la figure 42, la

vitesse de décomposition de l'eau oxygénée est plus faible pour un débit faible (il faut en effet différentier vitesse de décomposition et rendement); au cours de l'irradiation, plus on s'approche de la valeur de saturation, plus la vitesse de décomposition décroît. Après un certain temps $t = \theta$ (pour les exemples donnés plus haut θ = 15 heures 30) la concentration restante de l'eau oxygénée est la même pour le débit D_1 et pour le débit D_2 ($D_2 > D_1$) et on trouve l'allure de la figure 49, (le temps θ dépend de la concentration initiale c ou inversement le point C de la figure 42 dépend de la durée d'irradiation). La figure 49 met en évidence la diffusion de l'eau oxygénée formée autour d'une trajectoire et son interaction avec les produits formés autour d'autres trajectoires. En effet la quantité d'eau oxygénée décomposée est plus faible pour un débit plus faible (trajectoires moins nombreuses), tant que la durée d'irradiation n'est pas trop longue pour la concentration initiale considérée. Quand on s'approche de la valeur de saturation de s_2 (correspondant à D_2), on est encore loin de la valeur de s_1 (correspondant à D_1) donc la décomposition de l'eau oxygénée peut continuer avec une vitesse plus grande que celle correspondant à D_2. Si la réaction de décomposition s'effectuait autour d'une seule trajectoire on devrait avoir deux courbes correspondant à D_1 et D_2 qui n'auraient pas d'intersection et la valeur de saturation serait la même pour les deux débits.

7 - La concentration de saturation

On trouve dans la littérature différentes valeur de la concentration de saturation qui varient selon la longueur d'onde du rayonnement. Nous avons trouvé que la concentration de saturation dépend du débit pour un récipient de géométrie donnée. Nous avons déterminé la valeur de s à l'aide de la courbe $y = f(x)$ (par intersection de cette courbe avec la droite $y = x$). Nous n'avons pas pu préciser l'effet des différents facteurs sur la valeur réelle de s. Approximativement s dépend du débit moyen absorbé. La figure 50 sur laquelle nous avons reporté également les résultats concernant le tube nº 3 montre que la concentration de saturation varie avec le débit et que la courbe représentative possède la même allure que les courbes des figures 13 et 14 En effet si les courbes 13 et 14 satisfont à une relation $y = f(D)$ (à temps constant), s satisfait à cette même relation dans laquelle $t \longrightarrow \infty$. Pour les valeurs assez grandes du débit s = 380 micromolécules par litre.

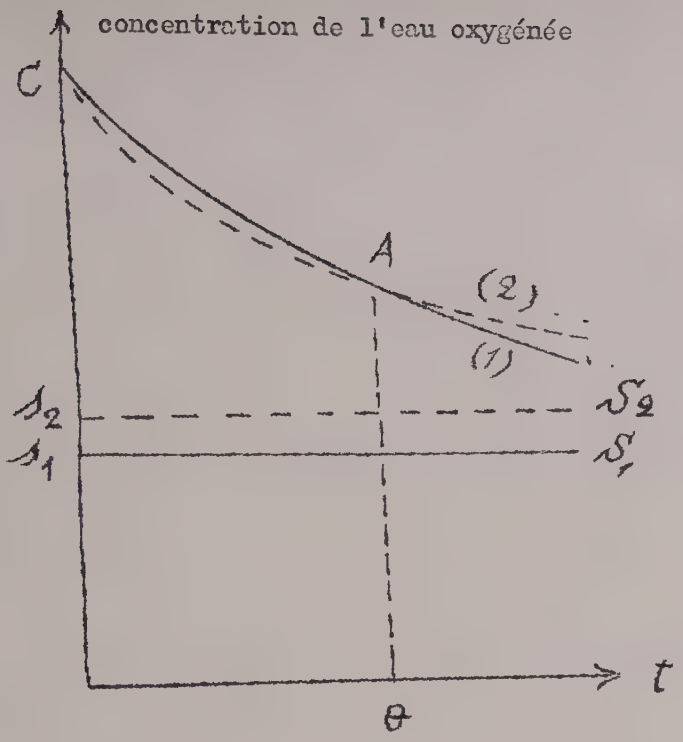


fig.49

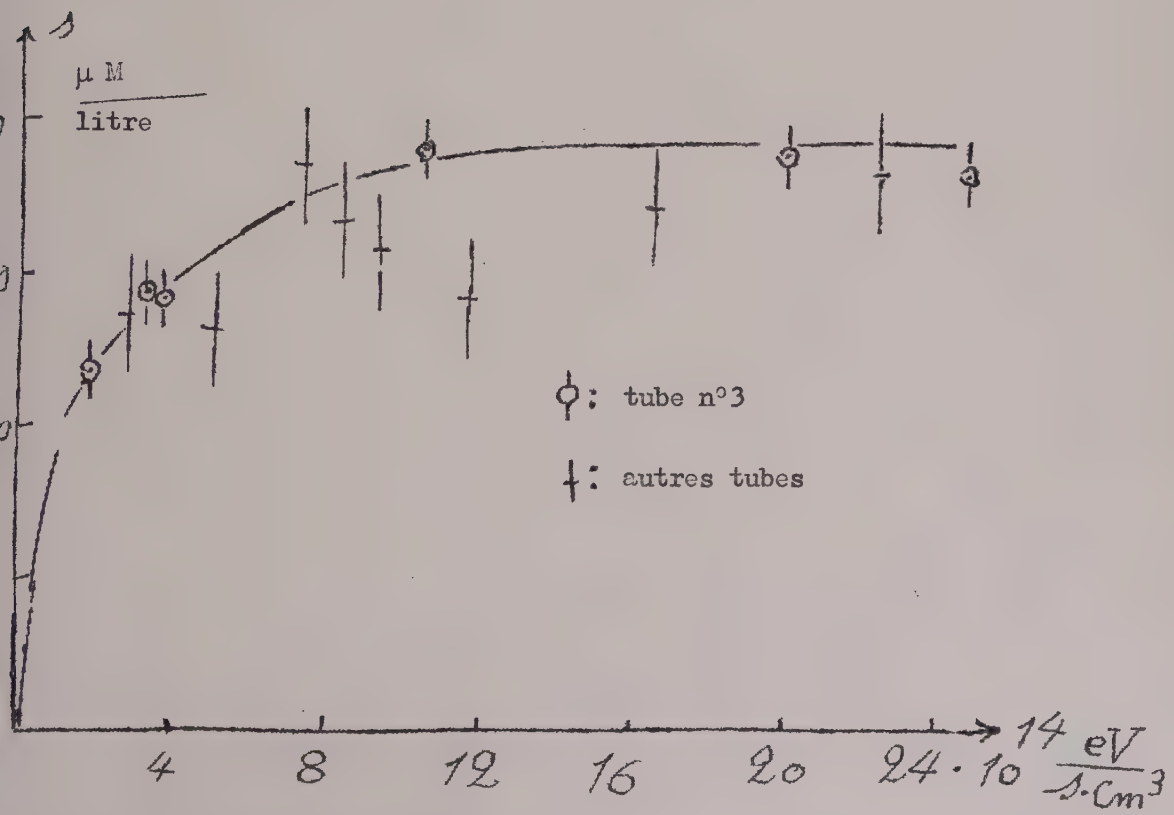


fig.(50) débit moyen absorbé

C O N C L U S I O N

Nous avons fait l'étude de la radiolyse de l'eau pure et de l'eau oxygénée dans des récipients de géométrie différentes. Nos résultats expérimentaux nous ont conduit aux conclusions suivantes :

1 - le rendement de formation de l'eau oxygénée est indépendant du débit, de l'intensité du rayonnement et de la géométrie du récipient. Nous avons proposé un procédé de détermination du rendement initial et nous avons trouvé par cette méthode un rendement initial égal à 1,29 $\frac{\text{molécules } H_2O_2}{100 \text{ eV}}$

2 - le rendement ultérieur de formation de l'eau oxygénée et la concentration de saturation dépendent du débit et de la géométrie du récipient, par suite de l'effet de ces deux facteurs sur la décomposition de l'eau oxygénée.

3 - le rendement initial de décomposition de l'eau oxygénée dépend de la concentration initiale en eau oxygénée, du débit, de l'intensité du rayonnement et de la géométrie du récipient.

4 - la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée est une fonction croissante de la concentration, tendant vers un palier pour les fortes concentrations. L'ordre de la réaction est 1 pour les faibles concentrations et nul pour les solutions très concentrées.

5 Avec un récipient de géométrie donnée, la concentration de l'eau oxygénée formée pendant un temps donné et la concentration de saturation sont des fonctions croissantes du débit tendant vers un palier pour les débits très élevés.

6 - Nous avons précisé le rôle de la longueur, de la surface, et des parois du récipient sur la formation et sur la décomposition de l'eau oxygénée. Le rendement de formation ou de décomposition de l'eau oxygénée est une fonction croissante de la surface et une fonction décroissante de la longueur (à débit constant dans les deux cas). Dans les tubes plus longs ou de diamètre plus faible le rendement est plus faible : on peut dire aussi que le rendement est "en retard". Dans ce sens nous avons pu dire aussi que la paroi du récipient provoque également un retard du rendement.

76 - La formation de l'eau oxygénée s'effectue le long de chaque trajectoire sans être influencée par les produits qui existent autour d'autres trajectoires.

8 - une impureté dissoute dans l'eau n'a pas obligatoirement le même effet sur l'eau oxygénée sous radiation qu'en dehors de radiation.

9 - La décomposition de l'eau oxygénée est surtout dûe à la diffusion des molécules d'eau oxygénée qui entrent en réaction avec les produits existant autour d'autres trajectoires.

BIBLIOGRAPHIE

1 - Z. M. BACQ et P. ALEXANDER - "Principes de radiobiologie" Masson et Cie - Paris 1955

1 a : P. 23 à 39
1 b : P. 60

2 - M. HAISSINSKY - "Actions chimiques et biologiques des radiations" - Masson et Cie - Paris 1955

3 - A.O. ALLEN - "The radiation chemistry of water and aqueous solutions". VanNostrand U.S.A. 1961
3a : P 75

4 - D.E. LEA - "Actions of radiations on living cells" Cambridge-University press - 1946
a : P 8

5 - S.C. LIND - "Radiations chemistry of gases" Reinhold publishing corporation - U.S.A. 1961
5 a : Chapitre 3
5 b : Chapitre 5

6 - A. HOLLAENDER - "Radiation biology" Mc Graw-Hill - U.S.A. 1954

7 - W.M. DALE - Biochem. J. 36, 1942, P. 80

8 - W.M. DALE - Disc. Far. Soc. 12. 1952 P 293

9 - W.M. DALE - dans "Radiation Biology" (Ref. 6) Part. I volume I. P 255

10 - D.E. LEA - Brit. J. Radiol. Suppl. nº 1 1947, P 59

11 - W.M. DALE, L.H. GRAY and W. J. MEREDITH - Phil. Trans. Roy. Soc. 242 A 1949. P. 33

12 - J. WEISS - Nature, 153, 1944. P. 748

13 - A.O. ALLEN - Disc. Far. Soc. 12, 1952, P. 79

14 - A.O. ALLEN, C.J. HOCHANADEL, J.A. GHORMLEY and T.W. DAVIS J. Phys. Chem. 56, 1952, P. 575.

15 - A.H. SAMUEL and J.L. MAGEE - J. Chem. Phys. 21, 1953, P. 1080.

16 - M. BURTON, J.L. MAGEE and A.H. SAMUEL - J. Chem. Phys. 20, 1952, P. 760

17 - F.S. DAINTON, Nature, 160, 1947, P. 268

18 - F.S. DAINTON, J. Phys. Colloid. Chem. 52, 1948, P. 490

19 - F.S. DAINTON and E. COLLINSON. Ann. Rev. Phys. Chem. 2 1951, p. 99

20 - F. FIQUET et A. BÉNAS - J. Chim. Phys. 51, 1954, P. 47

21 - H.D. SMYTH and D.W. MUELLER - Phys. Rev. 43, 1933, P.17

22 - M.M. MANN, A. HUSTRULID and J.T. TATE - Phys. Rev. 58, 1940, P. 340

23 - M. HAISSINSKY et M. MAGAT - C.R. Ac. Sc. 233-1951, P.95

24 - M. LEFORT - C.R. Ac. Sc. 233, 1951, P. 1194

25 - J. WEISS - Ann. Rev. Phys. Chem. 4, 1953, P. 143

26 - J. LOISELEUR et R. LATARJET - C.R. Ac. Sc. 213, 1941, P. 730

27 - J. LOISELEUR et R. LATARJET - Bull. Soc. Chim. Biol. 24, 1942, P. 172

28 - B.V. ERSHLER, M.A. NEZHEVENKO et G.G. MJASISHCHEVA Dolk. Acad. Nauk. S.S.S.R. 126, 1959, p. 126

29 - M. MAGAT - J. Chim. Phys. 52, 1955, P. 615

30 - J.W. BOAG - J. Chim. Phys. 52, 1955, P. 576.

31 - M. HAISSINSKY - "La chimie nucléaire et ses applications" Masson et Cie - Paris 1957
31 a : P. 312
31 b : P. 263 et P. 264

32 - M. LEFORT - dans "actions chimiques et biologiques de radiations" (Réf. 2) 1ère série
32 a : P. 123
32 b : P. 122

33 - H. IZADIAN, thèse, Paris 1959.

34 - P. MERGAULT et H. IZADIAN, C.R. Ac. Sc. 248, 1959, P. 2483

35 - P. MERGAULT et H. IZADIAN, C.R. Ac. Sc. 246, 1958, P. 1547.

36 - P. PASCAL - "Nouveau traité de chimie minérale" Masson et Cie. Paris 1960. T. 13 - 1er fascicule P. 554. rédigé par R. PAGAULT.

37 - Hand book of chem. and Phys. 41 st édition 1959-1960. Chemical rubber publishing Co U.S.A.
37 a : P. 2325
37 b : P. 2662

38 - O. MAASS and P.G. HIEBERT - J. Am. Chem. Soc. 46, 1924 P. 2693.

39 - D.J. SAVAGE - Analyst. 76, 1951, P. 224

40 - P. PASCAL - "Nouveau traité de chimie minérale". Masson et Cie. Paris 1960. T. XVI, P. 1049, Rédigé par : M. GELOSO et J. FAUCHERRE.

41 - G. FRIEDLANDER et J. W. KENNEDY : "Chimie nucléaire et radiochimie" traduit par J. GUIZERIX et P. MARTINELLI P. 64 - Dunod - Paris 1960.

42 - Report of the International Commission on Radiological Units and measurements (I.C.R.U.) 1959, Hand book 78
42 a : P 1
42 b : P 2

43 - G.J. HINE and G.L. BROWNELL - "Radiation dosimetry" - Academic Press - U.S.A. 1956.
a : P, 89

44 - N. MILLER - dans "Actions chimiques et biologiques des radiations" (Ref. 2) - 2ème série P. 159 et 160.

45 - L.H. GRAY - dans "Actions chimiques et biologiques des radiations" (Ref. 2) - 1ère série
45 a : P 26 à 32
45 b : P 54 à 60

46 - P. BONET-MAURY - dans "Les ultravirus des maladies animales"
LEVADITI, LEPINE et VERGE - P. 195 - Maloine - Paris 1943

47 - J. DEVAUX - thèse, Paris, 1950

48 - G. DESTRIAU - "Physique appliquée des installations à rayons X" P. 28 - Dunod - Paris 1945.

49 - A. GUINIER - "Théorie et technique de la radiocristallographie" P. 15 et 16 - Dunod - Paris 1956

50 - W.H. BRAGG : "Studies in radioactivity". P. 39. Mac Millan and Co - London 1912

51 - H. FRICKE - J. Chem. Phys. 2. 1934. P. 556

52 - P. BONET - MAURY et M. LEFORT - C.R. Ac. Sc. 226, 1948, P. 1363

53 - P. BONET - MAURY et M. LEFORT - Nature, 162, 1948, P.381

54 - W.E. ADENEY and H. G. BECKER - Phil. Mag. 42, 1921. P.87

55 - P. PASCAL - "Nouveau traité de chimie minérale" Tome 1 P. 405. MAsson et Cie - 1956

56 - W.E. ADENEY. Phil. Mag. 2. 1926, P. 1140

57 - P. BONET-MAURY et M. FRILLEY - C.R. Ac. Sc. 218, 1944 P. 400

58 - P. BONET-MAURY - Disc. Far. Soc. 12, 1952, P. 72

59 - L. H. GRAY - J. Chim. Phys. 52, 1955, P. 519

60 - E. COLLINSON, F.S. DAINTON et G.S; NAUGHTON, J.Chim. Phy. 52, 1955, P. 556

61 - T. ALPER, M. EBERT, L.H. GRAY, M. LEFORT, H.C. SUTTON and F.S. DAINTON. - Disc. Far. Soc. 12, 1952, P. 266

62 - R.W. WILKINSON, et T.F. WILLIAMS. J. Chim. Phys. 52, 1955, P. 600

63 - M. EBERT and J.W. BOAG - Disc. Far. Soc. 12, 1952, P.189

64 - A. M. KOULKES-PUJO - Ann. Chim. 5, 1960, P. 715

65 - P. BONET-MAURY et M. LEFORT, J. Chim. Phys. 47, 1950, P. 179.

66 - H. FRICKE - J. Chem. Phys. 2, 1934, P. 349.

67 - P. BONET-MAURY et M. LEFORT, Nature, 166, 1950, P. 981

68 - P. BONET-MAURY - Bull. Soc. Chim. 18, 1951, P. 333

69 - A.M. KOULKES-PUJO - C.R. Ac. Sc. 243, 1956, P. 1865

70 - E. J. HART and M.S. MATHESON - Disc. Far. Soc. 12, 1952, P. 169.

71 - D.M. DONALDSON et N. MILLER - J. Chim. Phys. 52, 1955 P. 578.

72 - M.M. DALE, W.J. MEREDITH, and M.C.K. TWEEDIE Nature, 151, 1943, P. 280

73 - A. J.B. ROBERTSON. Trans. Far. Soc. 48. 1952, P. 228

74 - F.S. DAINTON et J. ROWBOTTOM - J. Phys. Chem. 49, 1953 P. 1161

75 - H. FRICKE - J. Chem. Phys. 3, 1935, P. 364

76 - E.R. JOHNSON - J. Chem. Phys. 19, 1951, P. 1204

77 - M. LEFORT - Thèse, Paris 1950

78 - F.S. DAINTON, et J. ROWBOTTOM - Nature, 169, 1952, P. 370

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE 7

1 - Préparation de l'eau 8
2 - L'eau oxygénée 10
3 - Dosage 15
4 - Dosimétrie 17
5 - Calcul de la dose 19
6 - Correction sur l'énergie absorbée 24

CHAPITRE II - RESULTATS PRELIMINAIRES - CONDITIONS PARTICULIERES DE NOS EXPERIENCES 30

1 - Remarques générales 31
2 - Effet du débit sur la concentration de l'eau oxygénée produite 33
3 - Détermination du rendement initial et forme de la courbe de rendement 35
4 - Détermination du rendement en eau oxygénée en fonction du débit pour un temps donné 40
5 - Influence de l'impureté de l'eau sur le rendement 41

CHAPITRE III - INFLUENCE DE LA GEOMETRIE DU RECIPIENT SUR LE RENDEMENT DE FORMATION DE L'EAU OXYGENEE 43

1 - Influence du diamètre des tubes 44
2 - Effet de surface 48
3 - Influence de la longueur du tube 50

CHAPITRE IV - COMPORTEMENT DES SOLUTIONS D'EAU OXYGENEE IRRADIEES AUX RAYONS X 56

1 - Relation entre concentration de saturation et longueur du tube 58
2 - Influence du diamètre des tubes sur le rendement de décomposition de H_2O_2 59
3 - Influence du débit sur le rendement de décomposition de l'eau oxygénée 62

4 - Forme de la Courbe $C_f = f(C_i)$ 65
5 - Pente de la courbe $y^f = f(x)^i$ pour différents débits et différents temps d'irradiation 69
6 - Influence de la longueur du tube sur la forme de la courbe y=f(x) 72
7 - La concentration de saturation 77

ONCLUSION 78

IBLIOGRAPHIE 80

ABLE DES MATIERES 85

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"MÉCANISME DE L'EFFET CHIMIQUE DES ULTRA-SONS"

Vu et approuvé

Paris, le 25 Avril 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHÉ